

ÉCOLE DOCTORALE SANTE, SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés

UMR CNRS CEA 6157

THÈSE présentée par :

Cécile NAPIERALA

soutenue le : 10 décembre 2009

pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université François - Rabelais

Discipline/ Spécialité : Chimie / Sciences des Matériaux

**OPTIMISATION ET CARACTERISATIONS
DE POUDRES DE NICKELATE DE TERRE –
RARE ET LEUR APPLICATION POUR LA
FURTIVITE INFRAROUGE**

THÈSE dirigée par :

M. LAFPEZ Patrick

Professeur, Université François – Rabelais de Tours

RAPPORTEURS :

Mme ROUGIER Aline

M. KREISEL Jens

Directrice de Recherche, CNRS

Directeur de Recherche, CNRS

JURY :

M. DE SOUSA MENESES Domingos

M. HAMET Jean – François

M. KREISEL Jens

M. LAFPEZ Patrick

Mme ROUGIER Aline

M. RUELLO Pascal

Maître de Conférences, Université d'Orléans

Professeur, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen

Directeur de Recherche, CNRS

Professeur, Université François – Rabelais de Tours

Directrice de Recherche, CNRS

Professeur, Université du Maine

INVITE :

M. SAUQUES Laurent

Ingénieur DGA, Chef de groupe OCF, Arcueil

Résumé

Les nickelates de terre – rare, de formule générale $RNiO_3$ (R: terre rare), présentent une transition métal - isolant abrupte dont la température dépend de la composition. Cette transition se traduit dans le domaine infrarouge par le passage d'un comportement quasi-opaque à transparent de manière abrupte en fonction de la température. Cette propriété est susceptible de se traduire par de forts contrastes en émissivité et donc présenter un intérêt majeur dans le domaine de la furtivité infrarouge.

Le travail présenté ici porte sur la validation d'une solution solide de nickelate de terre rare de formule $Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$ sous forme de pigments actifs pour la furtivité infrarouge. Le choix de cette composition a été motivé par la température de transition qui est de l'ordre de $65^\circ C$.

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser le procédé de synthèse en nous intéressant à la pression d'oxygène durant le recuit sous pression. Pour cela, nous avons caractérisé les propriétés structurales (Diffraction des rayons X, Analyse Thermogravimétrique, Calorimétrie Différentielle à Balayage, Microscopie Electronique à Balayage couplée à de l'analyse dispersive des rayons X) de chaque lot de poudre synthétisée. Une étude en microscopie électronique en transmission, réalisée en collaboration avec le laboratoire EMAT (Electron Microscopy for Materials Science, Université d'Anvers, Belgique) est venue compléter les premières caractérisations. L'étude comparative des propriétés structurales de poudres synthétisées sous une pression d'oxygène de 20 bars ou de 175 bars a mis en évidence que macroscopiquement les structures des deux poudres étaient identiques. Cependant, les études de calorimétrie différentielle à balayage et de microscopie électronique en transmission ont révélé quelques différences. Dans cette partie, nous avons également mené une étude des propriétés structurales d'une céramique de composition identique afin que les mesures thermo – optique, réalisées sur cet échantillon dans un second temps, servent de référence.

La seconde partie est consacrée aux propriétés thermo – optique de $Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$ sous différentes mis en forme. Nous avons commencé par caractériser les propriétés thermo – optique de la céramique de composition $Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$. Le contraste en émissivité intégrée sur la bande III ($8 - 12\mu m$) entre $5^\circ C$ et $100^\circ C$ est de 25%.

Ensuite, l'étude en spectroscopie infrarouge des deux lots de poudres synthétisées sous 20 bars et 175 bars a permis de les discriminer. En effet, la position des phonons du

spectre de la poudre synthétisée sous 20 bars d'oxygène est différente ce qui permet de conclure que les deux poudres ne sont pas identiques au niveau atomique. Cependant, les potentialités thermochromes de la poudre synthétisée sous 20 bars sont comparables à celles de la poudre synthétisée dans des conditions plus oxydantes alors que la pression est abaissée de 150 bars ce qui permet d'envisager plus facilement une application à l'échelle industrielle.

En conclusion de cette deuxième partie, nous avons réalisé, par compression à chaud, des films hybrides de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ / polyéthylène dont le contraste thermochrome est de l'ordre de 15% en transmittance infrarouge collimatée.

La dernière partie est plus exploratoire car elle consiste à proposer des simulations de comportement optique de pigment de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ dans différentes matrices. Pour cela, nous avons essayé de déterminer les indices optiques de notre matériau dans ses deux états (semi – conducteur et métallique) en synthétisant des couches minces de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sur un substrat de SrTiO_3 . Le logiciel FOCUS a permis de modéliser les spectres de réflectance infraouge du substrat et de l'empilement dans le but d'extraire les indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. A l'issue de cette étape, nous avons réalisé quelques simulations du comportement optique de composite constitué de pigments de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ et de divers matrices. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel FilmWizard et différents modèles d'approximation des milieux effectifs (Maxwell – Garnett, Bruggeman)

Résumé en anglais

Insérer votre résumé en anglais suivi des mots-clés

Table des matières

Résumé.....	2
Résumé en anglais	4
Table des matières	5
Introduction	9
I - Furtivité infrarouge et nickelâtes de terre - rare	12
A. Généralités concernant la furtivité	13
B. Matériaux Actifs.....	16
C. Les Matériaux thermochromes dans l'infrarouge	17
1. Le dioxyde de vanadium	18
2. Les manganites	21
D. Nickelates de terre - rare	23
1. Structure des nickelates de terre – rare.....	24
2. La transition métal – isolant	25
i. Ajustement de la température de transition.....	33
ii. Propriétés optiques et thermochromes	34
E. Conclusion.....	38
II - Techniques Expérimentales.....	39
A. Caractérisations Structurales	40
1. Diffraction des rayons X sur poudre	40
2. Analyse thermogravimétrie	41
3. La calorimétrie différentielle à balayage.....	43
4. Microscope électronique à balayage	44
5. Microscopie électronique en transmission et diffraction électronique (Collaboration avec C. Lepoittevin et G. Van Tendeloo – Université d'Anvers, Belgique).....	46
i. Mode diffraction.....	47
ii. Mode image.....	48
6. Analyse dispersive en énergie des rayons X	49
B. Notions de photométrie ”	50
1. Qu'est-ce que le rayonnement thermique ?.....	50
i. La loi de Planck.....	50
ii. Les lois déduites de la loi de Planck	52
2. Interaction rayonnement – matière et définition des facteurs radiatifs	54

3. L'émissivité.....	55
C. Caractérisations thermo-optiques.....	56
1. Mesure de l'émissivité	56
i. Mesure directe à partir de l'émission de rayonnement	56
ii. Méthode indirecte de l'émissivité en utilisant la réflectance infrarouge	58
2. Mesure de la transmission	61
3. Thermographie infrarouge.....	62
III – Caractérisations structurales de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sous forme de poudres et de céramique	65
A. Synthèse des nickelates de terre - rare	67
1. Bref historique concernant la synthèse.....	67
2. Description du processus de synthèse utilisée dans ce travail de thèse	70
3. Cycle de calcination et nécessité du recuit sous pression d'oxygène	71
4. Optimisation des conditions de recuit sous pression.....	73
B. Caractérisations structurales des poudres de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$	74
1. Diffractions des rayons X.....	74
2. Mesure du taux d'oxygène dans les échantillons synthétisés	76
3. Microscopie électronique à balayage	78
i. Première étude en fonction du type de recuit (Figure 51).....	78
ii. Seconde étude : Influence du nombre de recuit (Figure 52)	79
4. Microscopie électronique en transmission	82
5. Caractérisation de la température de transition par calorimétrie différentielle à balayage.....	85
6. Conclusion partielle sur les caractérisations structurales des poudres	88
C. Synthèse et caractérisation d'une céramique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$	89
1. Complément par rapport à la méthode de synthèse.....	89
2. Diffraction des rayons X sur la céramique	90
3. Mesure du taux d'oxygène dans la structure.....	91
4. Microscopie électronique à balayage	92
D. Conclusion.....	93
IV - Propriétés thermo-optiques des nickelates de terre – rare.	94
A. Contexte de l'étude.....	95
B. Caractérisations thermo – optiques d'une céramique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$	97
1. Etape préliminaire : Etat de surface de la céramique	97

2.	Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle	99
3.	Mesures de thermographie infrarouge.....	104
A	Etude préliminaire	104
B	Imagerie infrarouge	104
4.	Conclusions par rapport aux mesures sur la céramique Nd _{0.3} Sm _{0.7} NiO ₃	107
C.	Etude des poudres de Nd _{0.3} Sm _{0.7} NiO ₃	109
1.	Influence de la stoechiométrie en oxygène sur le comportement optique des poudres	109
i	Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle sur les poudres compactées	109
ii	Mesures de spectroscopie infrarouge en transmission	114
iii	Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle infrarouge sur les poudres dispersées dans du KBr	120
2	Comportement optique des poudres dispersées dans une matrice inorganique et organique.....	121
1.	Matrice inorganique	122
2.	Réalisation de composite pigment thermochromes / polymère.	125
D.	Conclusion.....	133
V –	Détermination des indices optiques de Nd _{0.3} Sm _{0.7} NiO ₃ et simulations de comportements optiques	135
A	Synthèse des échantillons.....	137
1	Problèmes rencontrés avec la céramique	137
2	Couches minces synthétisées par pulvérisation cathodique.....	138
B	Détermination des indices optiques.....	142
1	Quelques rappels théoriques.....	142
i	Cas d'un isolant.....	143
ii	Cas d'un métal.....	145
iii	Indice de réfraction complexe et fonction diélectrique	147
iv	Relation entre réflectance, transmittance et les coefficients n et k	148
2	Etat de l'art et mis en évidence des difficultés.....	149
i	Etat de l'art	149
ii	Calculs des indices optiques à partir de la littérature	150
3	Détermination des indices optiques.....	155
i	Description du modèle utilisé.....	155
ii	Etude de la réflectance infrarouge et détermination des indices optiques de la couches déficiente en oxygène	157

iii	Etude de la reflectance infrarouge et détermination des indices optiques de la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$	159
C	Simulations de comportement optique.....	165
1	Simulation d'une couche mince sur un substrat de SrTiO_3	165
2	Simulation du comportement d'une céramique à 5°C et à 100°C.	165
i	Approximation des milieux effectifs.....	166
ii	Simulation du comportement de la céramique.....	167
3	Simulation du comportement de pigments actifs dans du KBr.....	168
i	Comparaison entre la simulation et l'expérimental.....	168
ii	Comportement d'un composite matrice inorganique / pigment actif en fonction du taux de charge.....	168
4	Comportement d'un composite matrice organique / pigment actif en fonction du taux de charge	170
D	Conclusion.....	173
	Conclusion.....	174
	Résumé.....	184
	Résumé en anglais.....	184
	Bibliographie.....	177

Introduction

Cette thèse est née d'une collaboration initiée par Patrick Laffez du Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA) avec Laurent Sauques du Laboratoire Observation Camouflage et Furtivité de la Délégation Générale à l'Armement (DGA) dans le cadre d'un financement BDI (Bourse Docteur Ingénieur) géré par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Maître d'ouvrage des programmes d'armement, La Délégation Générale à l'Armement est responsable de la conception, de l'acquisition et de l'évaluation des systèmes qui équipent les forces armées. C'est pourquoi la DGA se doit d'imaginer les futurs possibles, d'anticiper les menaces et les risques, préparer les capacités technologiques et industrielles. Le domaine de la furtivité est, pour la DGA, un axe de recherche privilégié où la veille technologique sur les nouveaux matériaux, capable de répondre à cette problématique, est très dynamique. A ce titre, la DGA investit dans la Recherche en favorisant les partenariats entre ses laboratoires et les laboratoires universitaires.

Notre étude s'est focalisée sur la famille des nickelates de terre – rare qui possède une transition métal – isolant abrupte capable de se traduire dans le domaine infrarouge par le passage d'un état fortement émissif à un état fortement réflecteur. De plus, la température de transition de ces matériaux peut être ajustée en fonction de la terre – rare, ce qui permet d'ajuster la composition en fonction de l'application envisagée. Les nickelates de terre – rare ont été étudiés précédemment sous de nombreuses mises en forme telles que les couches minces par diverses techniques de synthèse ou les céramiques dans le but d'appréhender et de comprendre l'origine de la transition métal – isolant au sein de ces matériaux. . Cependant, peu d'étude ont considéré le potentiel applicatif de cette famille de matériaux pour la furtivité infrarouge.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer les potentialités thermo-optiques d'un membre de cette famille de matériau en vue d'une application pour la furtivité infrarouge.

Ce mémoire de thèse s'articule en cinq chapitres :

- Le chapitre I explicite tout d'abord la problématique et les concepts liés à la furtivité avant de présenter les propriétés structurales et physiques des nickelates de terre – rare.
- - Le chapitre II se décompose en trois parties. La première partie est consacrée aux techniques de caractérisations structurales, puis après un bref rappel de notions de photométrie, les caractérisations thermo – optiques sont détaillées
- Le chapitre III est consacré à l'optimisation de la synthèse des nickelates de terre – rare et à leurs caractérisations structurales. Après un bref historique des différentes méthodes de synthèse, nous présenterons notre travail lié à l'optimisation de la synthèse des nickelates de terre – rare et aux caractérisations structurales des échantillons. Nous avons étudié l'influence de la pression d'oxygène sur la synthèse de poudres de nickelates de terre – rare en réalisant des études par diffractions de rayons X, analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage et également par microscopie électronique en transmission.
- Le chapitre IV présente les caractérisations thermo – optiques des échantillons synthétisés dans le chapitre III. Nous présentons tout d'abord une étude complète des propriétés thermo – optiques réalisée sur une céramique. Puis, nous nous focalisons sur l'étude des nickelates de terre – rare sous forme pulvérulente en étudiant l'effet de la pression de recuit sur les propriétés infrarouges. En fin de chapitre, nous présentons les propriétés thermo – optiques de film hybride polymère / nickelates de terre – rare.
- Le chapitre V a une visée plus exploratoire car il a pour but de présenter quelques simulations du comportement de ces pigments actifs dans différentes matrices. Pour cela, nous avons souhaité déterminer les indices optiques de ces matériaux. Après un bref état de l'art présentant la difficulté et les incertitudes liées à l'extraction des indices optiques de ces matériaux, nous présenterons les indices optiques que nous avons extraits à partir d'une couche mince. A la fin de ce chapitre nous présentons des simulations du comportement optiques de composites à base de nickelates de terre – rare.

I - Furtivité infrarouge et nickelâtes de terre - rare

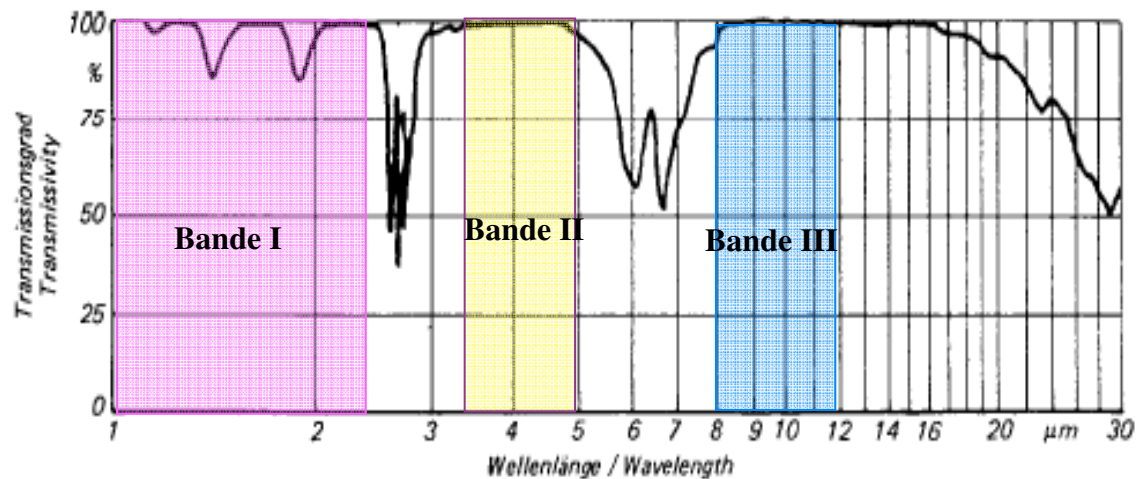


Figure 2 : Transparence de l'atmosphère sur un trajet de 1000m à une température de 32°C et une humidité relative de l'air de 75%

Ce spectre présente trois bandes de transparence, couramment appelées bande I, bande II et bande III dont les gammes spectrales correspondantes sont respectivement $0.8\mu\text{m} - 2.5\mu\text{m}$, $3\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$, $8\mu\text{m} - 12\mu\text{m}$. La détection d'un corps est donc rendue possible en infrarouge dans ces trois domaines spectraux où l'on observe le rayonnement thermique des corps (Figure 3).

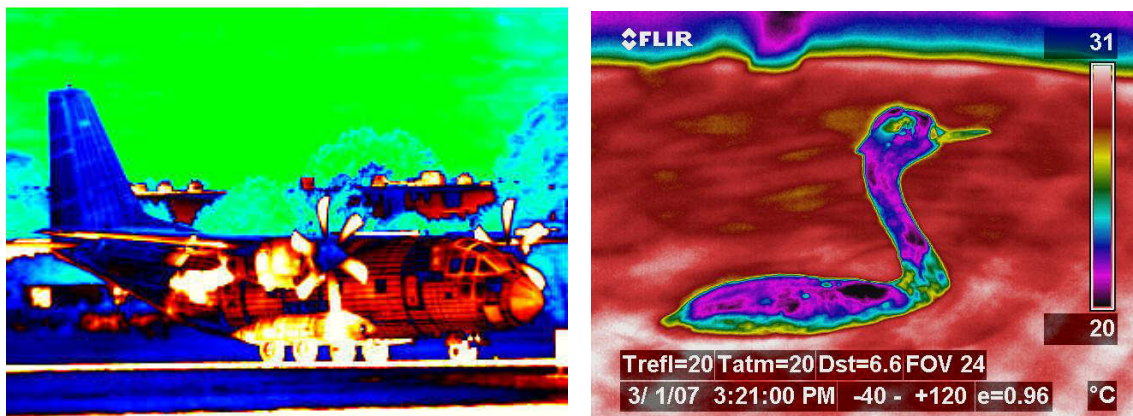


Figure 3: Exemples d'observation en caméra thermique.

La détection infrarouge d'un corps est liée à sa signature infrarouge puisque tout corps ayant une température supérieure à celle du zéro absolu émet, selon sa température, un rayonnement thermique spécifique. Diminuer la signature infrarouge d'un engin n'est pas chose aisée et implique une synergie entre plusieurs domaines que sont, par exemple, la conception et la science des matériaux. Ainsi la conception consiste à réduire les émissions de chaleur (moteurs, gaz d'échappement, tuyères) en ajoutant des systèmes de refroidissements

des points chauds ou en plaçant les tuyères sur le dos des engins, ce qui les rends moins détectables aux capteurs infrarouge depuis le sol. Le choix des matériaux est également stratégique car un revêtement constitué d'un matériau faiblement émissif (métaux dont l'émissivité est de 0.3) permettra à un corps de réduire sa signature infrarouge. Pour faciliter l'application sur les engins militaires, les matériaux sont employés sous forme de pigments dispersés dans des matrices polymériques (peinture).

Cependant, il faut noter que la réduction de l'émissivité d'un engin ne conduit pas nécessairement à une situation de discrétion optique idéale.

En effet, la grandeur à prendre en compte dans le cas de la furtivité est la température apparente du corps. Pour être furtif, le contraste entre l'émittance de l'objet et celle de son environnement doit être le plus faible possible, le rendant ainsi non détectable de l'environnement dans lequel il évolue.ⁱ

A titre d'exemple et en négligeant les émissions et réflexions multiples dues au fond ainsi que celles des objets présents dans la scène infraouge, la figure 4 permet d'illustrer ce propos.

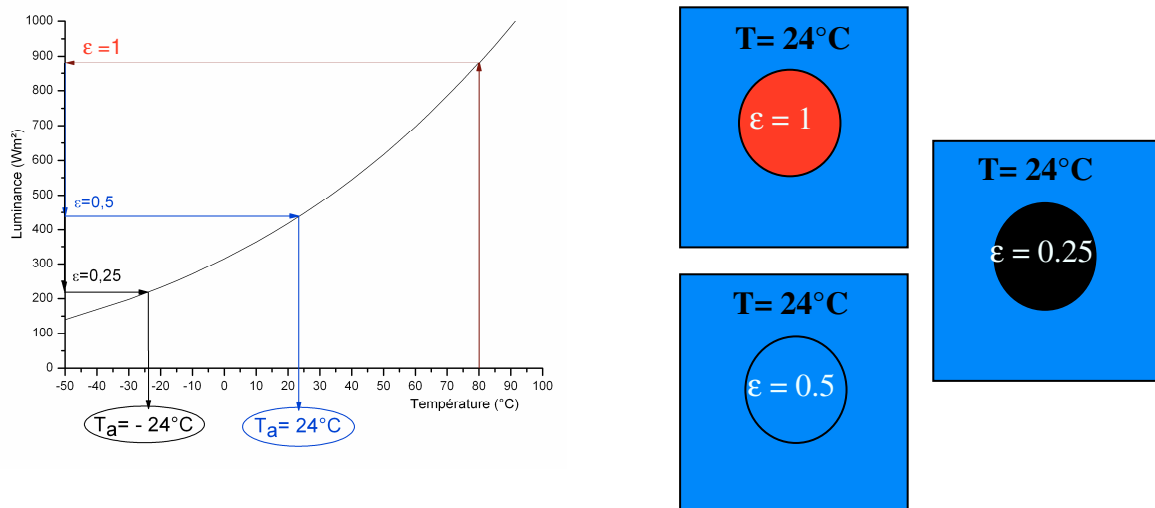


Figure 4: Réduction de la température apparente et observations schématisques en caméra infrarouge.

Un objet est chauffé à 80°C dans un environnement à 24°C, si l'émissivité de ce corps est 1 alors le corps apparaît plus chaud que son environnement, il est par conséquent facilement repérable par observations en caméra infrarouge.

ⁱ L'émittance, notée M , correspond au flux polychromatique émis par un corps vers l'hémisphère qui l'entoure et s'exprime à l'aide de la loi de Stephan : $M = \epsilon \sigma T^4$. Cette loi sera détaillée dans le chapitre 2.

Si l'on prend le même corps toujours chauffé à 80°C mais recouvert d'un matériau moins émissif (facteur d'émission 0.25) alors le corps apparaît plus froid (-24°C) que l'environnement et devient détectable.

Par contre, si sur ce même corps, maintenu dans les mêmes conditions de température, est appliqué est revêtement de facteur d'émission 0.5, alors l'objet apparaît à 24°C et n'est plus identifiable par caméra infrarouge.

B. Matériaux Actifs

La situation de furtivité idéale consisterait à adapter la luminance d'un corps à celle de son environnement. Une des possibilités envisageable pour améliorer la discrétion d'un objet est une adaptabilité de l'émissivité du revêtement en fonction de la température de l'environnement, ceci permettant de rendre l'objet moins détectable quelque soit la température du milieu. Ces matériaux, dits adaptatifs ou plus communément intelligents, se comportent à la fois comme des capteurs (détection de signaux), des actionneurs (action sur l'environnement) ou parfois comme des processeurs (traiter, comparer et stocker des informations). Ils sont capables de modifier spontanément leurs propriétés physiques (viscosité, couleur ou forme) en réponse à un stimulus (température, champ magnétique, contraintes mécaniques). Parmi les matériaux actifs, les X-chromes, capable d'adapter leurs propriétés optiques suivant un stimulus qui peut être le courant électrique (électrochrome)¹, contrainte mécanique (barochrome) ou encore la variation de température (thermochrome), peuvent répondre à la problématique de la furtivité (figure 5).

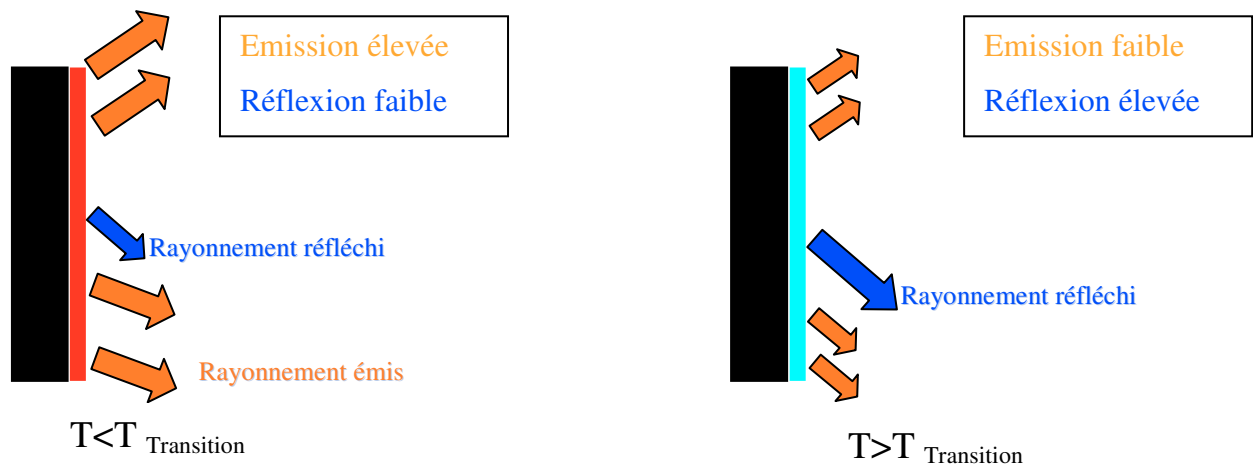


Figure 5: Illustration du fonctionnement d'un matériau thermochrome déposé sur un substrat opaque. A $T < T_{\text{Transition}}$, le rayonnement incident est principalement émis. A $T > T_{\text{Transition}}$, le rayonnement incident est principalement réfléchi.

Les matériaux thermochromes sont définis par leur température de transition qui permet de délimiter deux états optiques du matériau. Dans le cadre de l'application visée, à basse température, le matériau doit être fortement émissif alors qu'à haute température son émissivité doit être faible. La plupart des matériaux thermochromes dans l'infrarouge sont des oxydes possédant une transition métal-isolant engendrant des modifications physico-chimiques responsables de variation des propriétés optiques.

C. Les Matériaux thermochromes dans l'infrarouge

Trois types de matériaux thermochromes vont être présentés : le dioxyde de vanadium VO_2 , les manganites et les nickelates de terre – rare. Cette première partie est consacrée au VO_2 , connu pour ses propriétés thermochromes, et aux pérovskites de manganèse, dont les applications thermo-optiques ont été l'objet d'études récentes. La partie 4. détaillera les nickelates de terre – rare qui font l'objet de ce travail de thèse.

1. Le dioxyde de vanadium

Le dioxyde de vanadium, VO_2 , est l'oxyde dont les propriétés thermochromes ont été les plus étudiées^{2, 3, 4}. Ce composé est connu pour sa transition semiconducteur – métal à 70°C qui est associée à des transitions de phases structurales de monoclinique à quadratique⁵.

La phase haute température ($T > T_{\text{Transition}}$) a une structure de type rutile quadratique caractérisée par des chaînes d'octaèdres VO_6 joints par les sommets le long de l'axe c avec des distances égales entre les atomes vanadium ($d_{\text{V-V}} = 2.88 \text{ \AA}$). Le matériau est dans un état métallique.

A basse température ($T < T_{\text{Transition}}$), la création de paires d'atomes de vanadium permet une évolution structural vers une phase monoclinique où alterne liaisons V-V courtes (2,65 Å) et longues (3,12 Å). Ceci conduit à doubler le paramètre c et à ouvrir le gap du niveau de Fermi dans la bande de conduction 3d du vanadium. Le matériau se trouve ainsi dans un état semi-conducteur.

Au passage de la température de transition, la conductivité électrique et la réflectivité infrarouge augmentent alors brutalement⁶.

La figure 6 présente la résistivité en fonction de la température d'une couche mince de VO_2 d'une épaisseur de $0,2\mu\text{m}$ déposée sur substrat de silice. En dessous de la température de transition, la résistivité diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température. A la transition, la résistance chute brutalement de trois ordres de grandeur. Au-delà de 90°C , la résistivité se stabilise à $0.05\Omega\cdot\text{cm}$. La courbe présente un cycle d'hystérésis large (15°C) conduisant à des températures de commutation différente en montée (75°C) et en descente (60°C) en température.

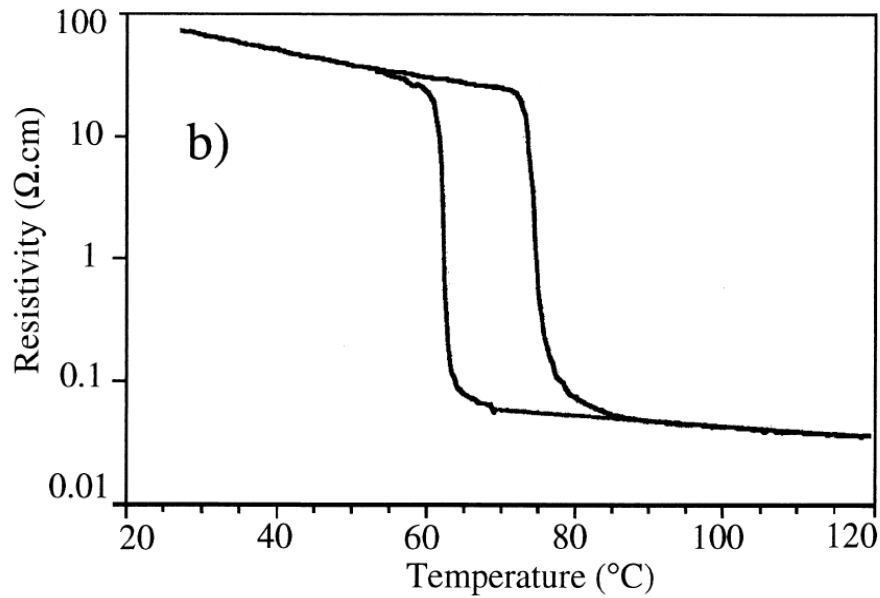


Figure 6: Mesure en température de la résistance électrique d'une couche de dioxyde de vanadium déposée sur un substrat de silice⁴

Ce changement de comportement à la température de transition entraîne la modification des propriétés optiques du matériau.

Les variations thermo-optiques de ce matériau concernent essentiellement le domaine infrarouge. La figure 7 présente la mesure de la transmission infrarouge collimatée à deux températures d'une poudre de VO_2 diluée dans du KBr à 0,1% massique. A 25°C, le matériau est semi-conducteur, on peut remarquer la présence des modes de vibrations du VO_2 . A 100°C, le matériau est métallique et à cause du phénomène d'écrantage, les bandes d'absorption ne sont plus observées. La variation de transmission entre les deux états ($\Delta T = T_{25^\circ\text{C}} - T_{80^\circ\text{C}}$) est de l'ordre de 40% à 4000cm^{-1} ($2,5\mu\text{m}$) et de 20% à 1000cm^{-1} ($10\mu\text{m}$).

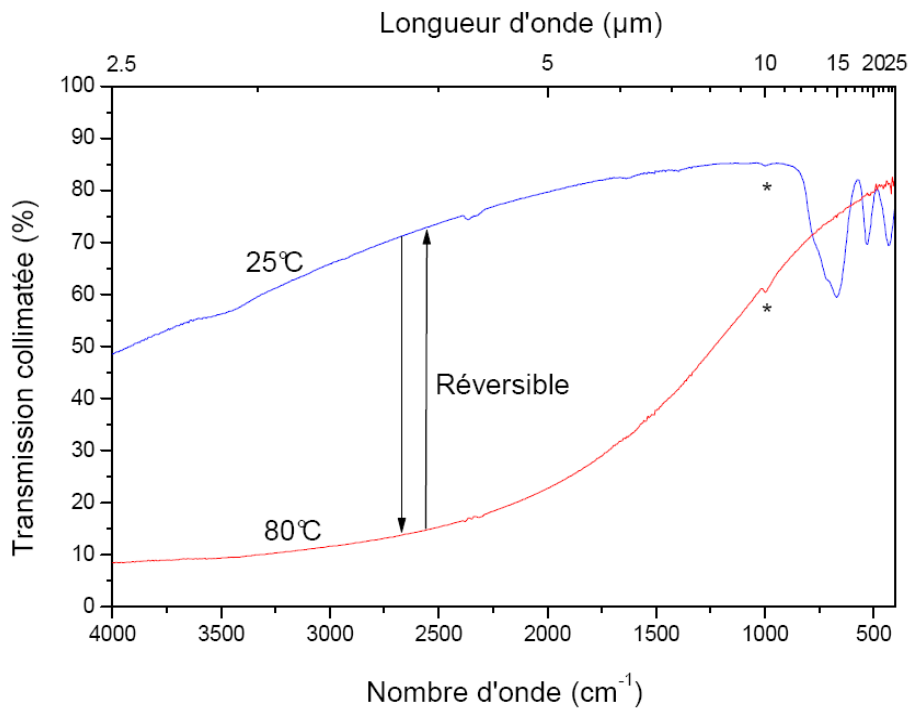


Figure 7: Spectres infrarouge en transmission collimatée à deux températures d'une poudre de dioxyde de vanadium dispersée à 0,1 % massique dans du bromure de potassium ⁷.

L'effet thermochrome du dioxyde de vanadium est conséquent mais, d'un point de vue applicatif, il peut être intéressant de pouvoir ajuster la température de transition. Dans la littérature, des substitutions par des métaux de transition sur le site du vanadium permettent de modifier la température de commutation ^{5, 8, 9}.

La figure 8 présente la transmission infrarouge à 2,5μm en fonction de la température de couches minces de dioxyde de vanadium dopées au tungstène ($W_xV_{1-x}O_2$, x variant de 0 à 0,032). Le dopage au tungstène permet de diminuer la température de transition en favorisant l'état métallique par un apport d'électron supplémentaire du W^{6+} par rapport au V^{4+} . Mais, cette diminution de la température de transition se fait au dépend du contraste optique. Pour le composé $W_{0,032}V_{0,968}O_2$, la température de transition est d'environ 30°C mais le contraste infrarouge est de 25% contre 50% pour une couche de VO_2 non dopée.

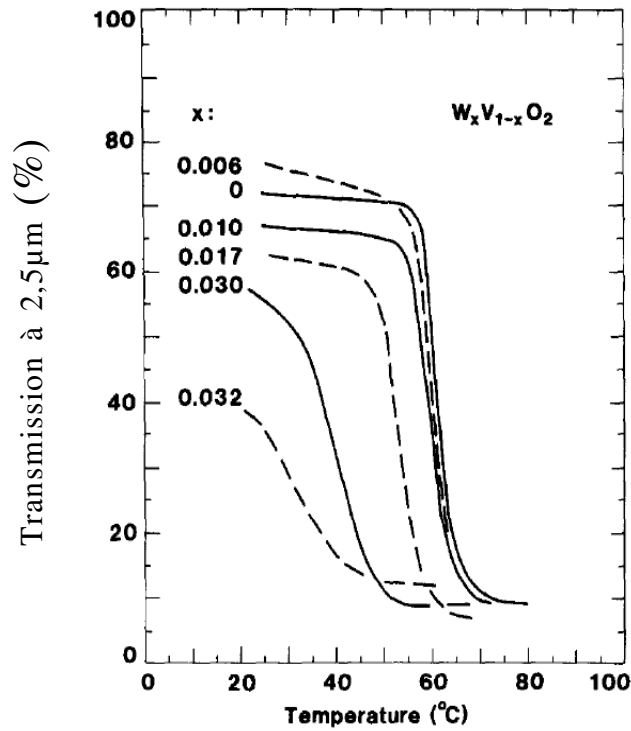


Figure 8: Transition optique à 2,5μm en fonction de la température pour les composés $W_xV_{1-x}O_2$, x variant de 0 à 0,032¹⁰

2. Les manganites

Les pérovskites de manganèse ou manganites de type $R_{1-x}A_xMnO_3$ ont été principalement étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques et magnétiques^{11,12}. L'intérêt principal de cette famille de composés est leur magnétorésistance colossale proche de la température de transition métal – semiconducteur pour une concentration appropriée en dopant x . Les propriétés magnétiques et électriques ont été appréciées dans un modèle de double échange dans lequel les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont couplés par un échange d'électron via les ions O^{2-} .

Les propriétés optiques dans l'infrarouge d'au moins quatre types de manganites, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ¹³, $La_{1-x}(Ba/Ca)_xMnO_3$ ¹⁴ et $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ ^{15,16}, ont été caractérisées.

La figure 9 (page 23) présente la variation de l'émissivité hémisphérique totale ϵ_H^{ii} pour les composés de type $\text{La}_{0,70}\text{A}_{0,30}\text{MnO}_3$, A=Ca, Ba, Sr. L'émissivité des composés augmente avec la température.

A la température de transition, l'émissivité varie brutalement avec la température, ceci est dû à la transition de phase métal – semiconducteur des matériaux. Pour des températures supérieures ou inférieures à la température de transition, l'émissivité est insensible aux variations thermiques, ceci est dû à une stabilisation de phase du matériaux soit dans l'état métallique soit dans l'état semi-conducteur. Il est important de noter que, dans ces compositions, l'état métallique (moins émissif) est l'état basse température, ce qui ne convient pas dans le cadre d'une application à la furtivité infrarouge.

En fonction du dopant, la température de transition varie. L'origine de ces modifications est structurale. Dans les composés de type $\text{La}_{0,70}\text{A}_{0,30}\text{MnO}_3$, les ions Mn occupent les sites B de la pérovskite forment avec les atomes d'oxygène des octaèdres MnO_6 . Ces octaèdres, joints par les sommets, forment ainsi un réseau tridimensionnel où les atomes La ou A occupent les sites A entre les octaèdres. Suivant le type de dopage, les rayons ioniques des atomes occupant les sites A sont modifiés, ce qui affecte les distances interatomique Mn-O. Il en résulte une distorsion locale de la structure qui conduit à diminuer la température de transition ($T_{\text{MI}} \text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{MnO}_3 = 250\text{K}$, $T_{\text{MI}} \text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3 = 275\text{K}$, $T_{\text{MI}} \text{La}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{MnO}_3 = 300\text{K}$) en augmentant le rayon de l'atome sur le site A ($r_{\text{Ca}}^{2+} = 1.34\text{\AA}$, $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.44\text{\AA}$, $r_{\text{Ba}}^{2+} = 1.61\text{\AA}$).

Différentes compositions du système $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ont été étudiées^{15,17}. La composition $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ présente les propriétés thermochromes les plus intéressantes. La figure 10 présente l'évolution avec la température de l'émissivité intégrée sur la bande 8 – 12 μm d'une céramique $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ ¹⁶. A basse température, l'émissivité est élevée (0.82). Puis, avec l'augmentation de la température, l'émissivité décroît d'abord quasi linéairement jusqu'à 230K. A cette température, correspondant à la transition d'ordre de charge et par conséquent au passage dans l'état quasi-métallique, cette décroissance s'accélère brutalement de telle sorte qu'à 340K, l'émissivité est de 0.55.

ⁱⁱ Emissivité hémisphérique totale, notée ϵ_H , est le rapport du flux hémisphérique total émis par une surface au flux total hémisphérique émis par un corps noir.

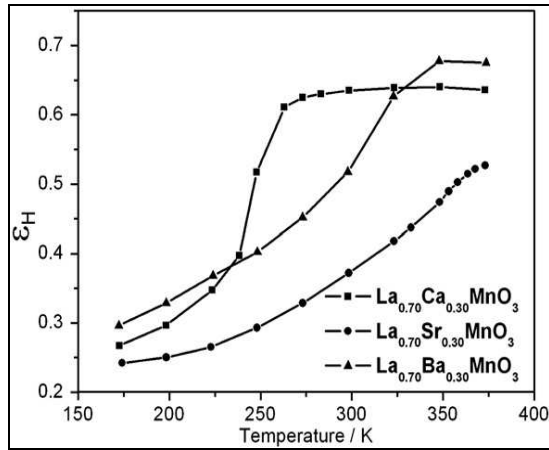


Figure 9: Dépendance en température de l'émissivité hémisphérique totale pour les composés de type $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$, A=Ca, Sr, Ba
13,14

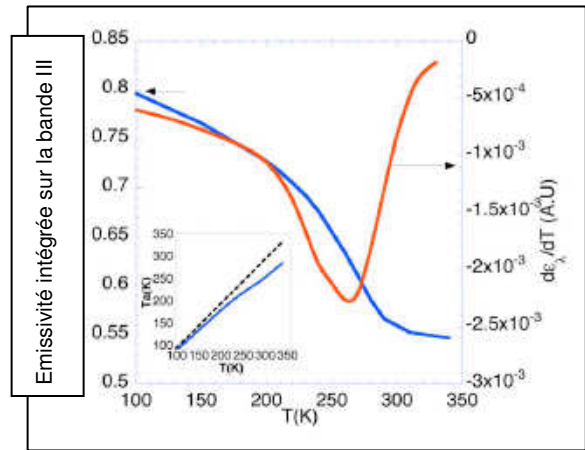


Figure 10: Evolution avec la température de l'émissivité (bleu) et de la dérivée (rouge) pour la céramique $\text{Sm}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ ^{15,16}.

Une comparaison rapide entre les figures 9 et 10 montre que les variations de l'émissivité en fonction de la température sont différentes suivant la composition des manganites. Ce qui implique que cette famille de matériaux peut répondre à de multiples problématiques comme par exemple la protection de composants dans les satellites avec les composés de type $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ou A=Ca, Sr, Ba ou la discrétion infrarouge pour le composé $\text{Sm}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$.

D. Nickelates de terre - rare

Un intérêt considérable a été accordé aux oxydes conducteurs, et plus particulièrement aux nickelates de terre – rare, depuis la découverte de la supraconductivité haute température dans des oxydes de cuivre. De formule générale RNiO_3 où R est une terre – rare trivalente, les nickelates de terre-rare possèdent, comme les autres composés thermochromes, une transition métal – semiconducteur abrupte en fonction de la température excepté pour le composé LaNiO_3 qui est métallique.

Cette propriété a été mise en évidence par des mesures de résistance en fonction de la température pour les composés PrNiO_3 , NdNiO_3 et SmNiO_3 (Figure 11). Les composés PrNiO_3 , NdNiO_3 et SmNiO_3 présentent une transition métal - semiconducteur dont la

température est d'autant plus élevée que le rayon de la terre – rare est petit ($T_{MI}(\text{PrNiO}_3)=130\text{K}$, $T_{MI}(\text{NdNiO}_3)=200\text{K}$, $T_{MI}(\text{SmNiO}_3)=400\text{K}$), alors que LaNiO_3 ne possède pas de transition au dessus de 5K (Figure 11).

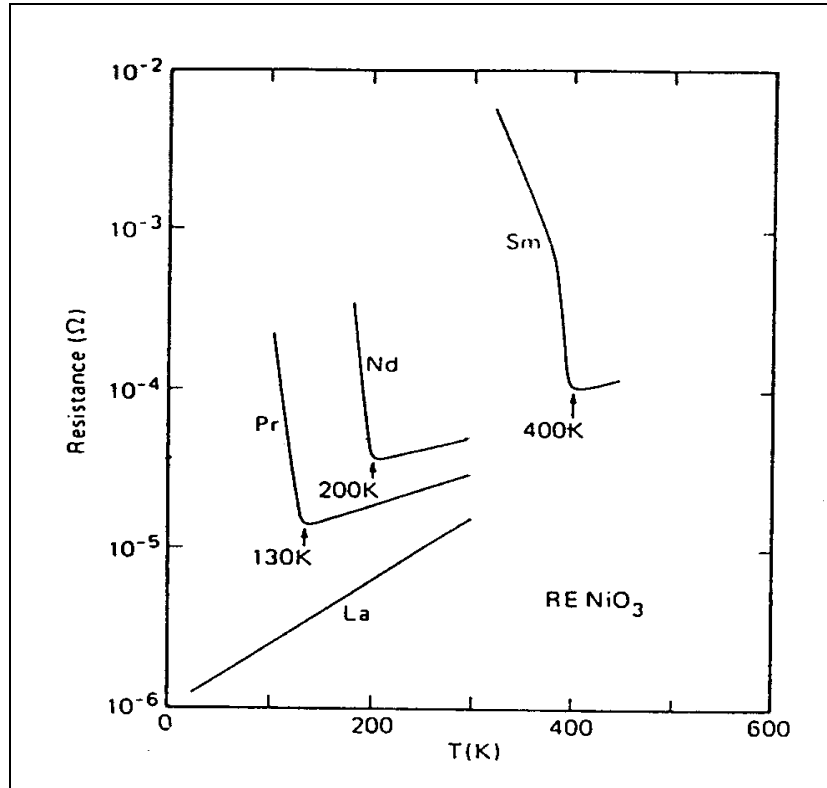


Figure 11: Résistance en fonction de la température des céramiques de nickelates de terre - rare RNiO_3 et mise en évidence de température de transition différente en fonction de la composition ¹⁸

1. Structure des nickelates de terre – rare

Les nickelates de terre rare, adoptent une structure dérivée de la pérovskite, de formule chimique ABX_3 où A et B sont des cations et X un anion.

Cette structure peut-être définie comme un enchaînement d'octaèdres BX_6 joints par les sommets avec le cation métallique A en insertion. Dans la structure pérovskite idéale tous les ions sont en contact et n'ont aucun degré de liberté et l'angle B-X-B est égal à 180° .

Au niveau des distances, la taille des cations doit satisfaire ce critère :

$$d_{A-X} = d_{B-X} \sqrt{2} \quad (1)$$

Dans la majorité des pérovskites et en particulier dans le cas des nickelates de terre rare, le cation en insertion est trop petit pour satisfaire le critère (1). Par conséquent, les ions ne sont pas tous en contact et la maille présente, par exemple à température ambiante, une distorsion

rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$) comme pour LaNiO_3 , ou orthorhombique (groupe d'espace Pbnm) comme pour NdNiO_3 , SmNiO_3 et EuNiO_3 .

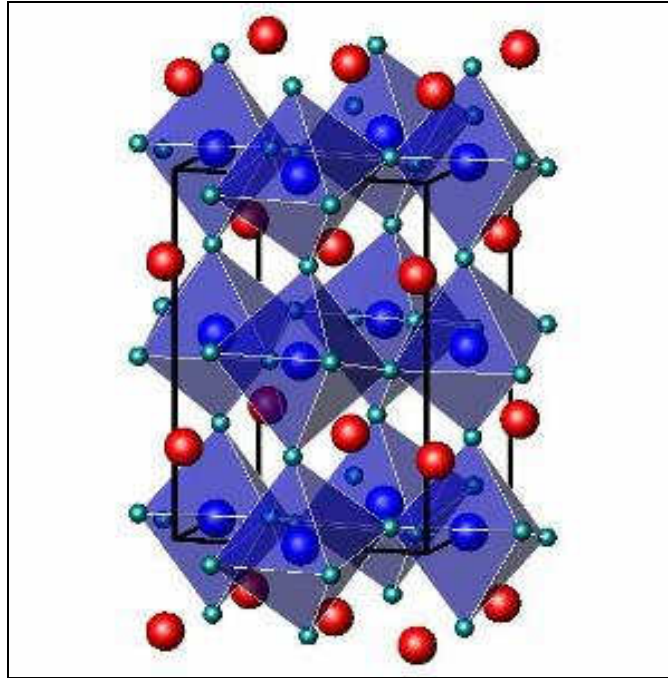


Figure 12: Représentation graphique de la structure Pbnm du NdNiO_3 . En rouge les atomes de néodyme, en bleu les atomes de nickel et en turquoise, les atomes d'oxygène. La petite taille de la terre – rare induit une distorsion de la charpente octaédrique avec des angles Ni-O-Ni différents de 180° .

2. La transition métal – isolant

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les nickelates de terre – rare possèdent une transition métal – semiconducteur à l'exception de LaNiO_3 .

Ce comportement peut être interprété dans le cadre d'un modèle introduit par Zaanen, Sawastky et Allen (modèle ZSA) pour rendre compte des propriétés métalliques observées pour certains oxydes de métaux de transition¹⁹. Adapté aux nickelates de terre – rare²⁰, ce modèle comporte deux paramètres énergétiques U et Δ pour déterminer la conduction électrique des matériaux. U est l'énergie d'interaction coulombienne entre les orbitales d du cation métallique et est estimée comme l'écart énergétique entre l'orbitale inoccupée du cation métallique de plus basse énergie et l'orbitale occupée du même cation d'énergie la plus haute. Le paramètre Δ est l'énergie de transfert de charge qui prend en compte l'écart énergétique entre la même orbitale inoccupée du cation métallique et les orbitales $2p$ pleines

de l'oxygène. La valeur de ces variables dépend de la position relative des orbitales. A ces paramètres, s'ajoute la largeur de bande de l'orbitale 2p de l'oxygène, W .

Ces trois éléments permettent de décrire les propriétés de conduction des matériaux.

D'après ce modèle, plusieurs cas sont envisageables :

Si U (ou Δ) est nul, ou inférieur à W , le recouvrement des orbitales pleines et vides autorise le transfert électronique et le matériau est conducteur.

Deux types de conducteurs électriques

- Les conducteurs à faible U , pour lesquels le chemin de conduction ne concerne que les cations métalliques.
- Les conducteurs à faible Δ , pour lesquels les atomes d'oxygène participent au chemin de conduction.

Deux types d'isolant :

- Si U et Δ sont tous les deux supérieurs à W , le composé est isolant de type transfert de charge si $\Delta < U$ ou de type Mott – Hubbard si $\Delta > U$.

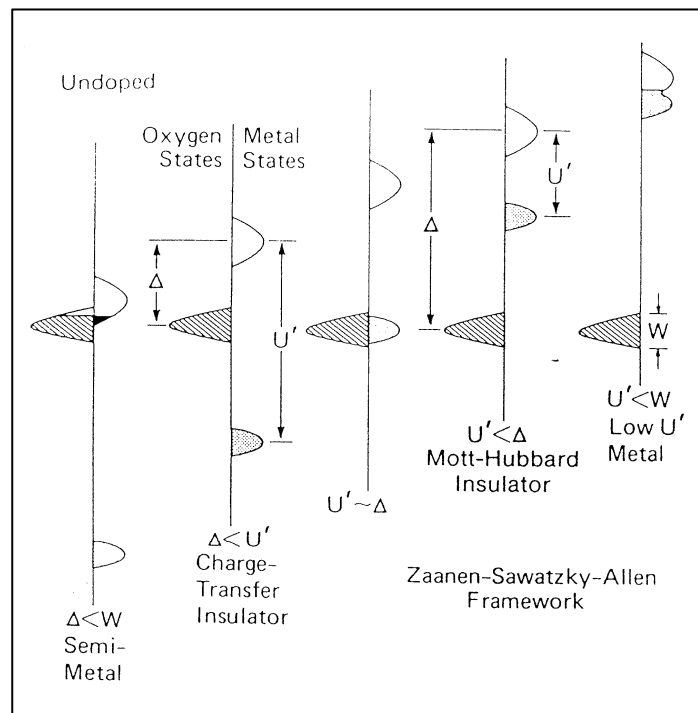
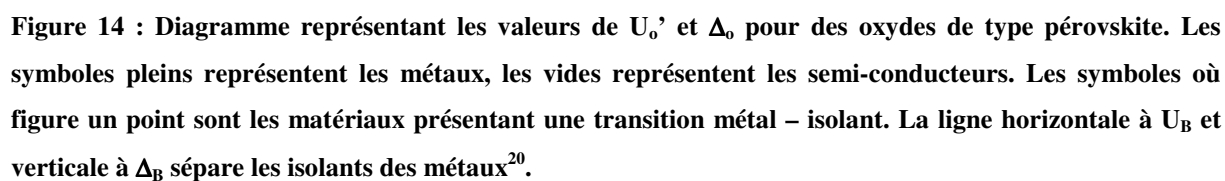


Figure 13: Diagramme schématisé des énergies relatives de l'oxygène et du métal dans le modèle ZSA ¹⁹.

Les paramètres U et Δ sont estimés dans un modèle purement ionique qui consiste à estimer l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un site métallique au site métallique voisin (paramètre U) ou d'un oxygène à un site métallique voisin (paramètre Δ). Ces calculs font intervenir l'énergie d'ionisation de l'atome d'oxygène dans son état O^{2-} , l'affinité

Le positionnement dans un diagramme $U = f(\Delta)$ d'une série d'oxydes permet de souligner la position frontière, entre les domaines conducteur de type faible Δ et isolant de type transfert de charge, du point représentatif des nickelate de terre – rare.



27

La figure 15 permet d'illustrer ce phénomène. Pour LaNiO_3 , l'angle Ni-O-Ni est proche de 180° de telle sorte que le paramètre de frontière Δ_B est élevé et se situe dans le domaine métallique. Lorsque l'on remplace le lanthane par une terre – rare de rayon ionique plus faible, la distorsion orthorhombique de la pérovskite entraîne une diminution de W et par conséquent de Δ qui appartient désormais à la zone isolant à transfert de charge. La substitution du lanthane par une terre – rare plus petite entraîne l'ouverture d'un gap entre les orbitales 2p de l'oxygène et 3d du nickel, le composé devenant semi-conducteur.

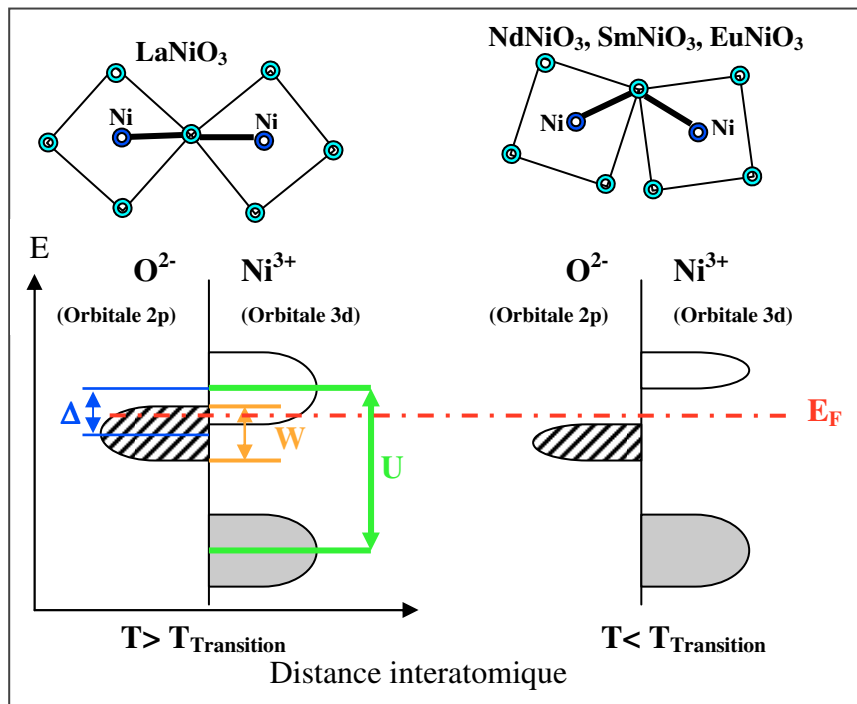


Figure 15: Modèle ZSA appliqué aux nickelates de terre - rare. Evolution du diagramme de bandes en fonction de la terre - rare.

Suivant la température, la distorsion de la pérovskite évolue et entraîne des modifications dans le modèle de bandes.

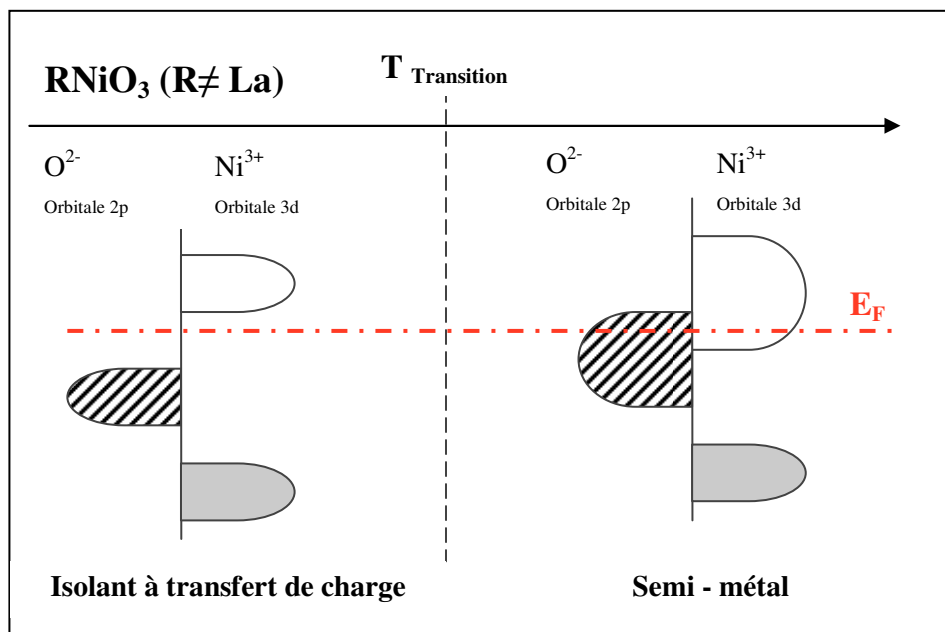


Figure 16: Evolution du diagramme de bandes des nickelates de terre - rare en fonction de la température.

En dessous de la température de transition (Figure 16), les nickelates de terre – rare se comportent comme des isolants à transfert de charge. L’augmentation de la température permet de fournir une énergie thermique suffisante afin de redresser l’angle Ni-O-Ni qui conduit à la fermeture du gap entre les orbitales 2p de l’oxygène et 3d du nickel. Le matériau devient donc un semi- métal.

Des études de diffraction neutronique à basse température et de diffraction des rayons X à haute température ²¹ ont montré que la transition électrique s’accompagne d’une légère augmentation du volume de la maille de 0,2% à la transition vers l’état isolant due à une augmentation d’environ 0,004Å des distances Ni-O durant la localisation électronique. La structure pérovskite réagit à cette variation par une légère rotation des octaèdres NiO₆.

Ces études préliminaires ont conclu que cette variation des distances NiO ne modifiait pas la symétrie orthorhombique. Cependant, quelques années plus tard, une étude en diffraction neutronique dans les nickelates de terre – rare avec R de faible rayon ionique (R= Ho, Y, Er, Tm, Yb et Lu) a permis de mettre en évidence un changement de symétrie : d’un groupe d’espace Pbnm à un groupe d’espace P2₁/n ($\beta=90.08^\circ$) avec la diminution de température ^{21,22}. Ce réarrangement structural implique, pour le groupe d’espace P2₁/n, trois types d’atomes d’oxygène non – équivalent (O₁, O₂ et O₃) ainsi que deux types de cation Ni³⁺ différents cristallographiquement et chimiquement (Ni₁ et Ni₂) qui alternent dans les trois

directions de l'espace de sorte que chaque octaèdre Ni_1O_6 soit lié à six octaèdres Ni_2O_6 et vice versa (Figure 17). L'existence de deux types d'octaèdres permet d'envisager, dans le domaine isolant, une disproportion de charge de type $2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{3+\delta} + \text{Ni}^{3-\delta}$.

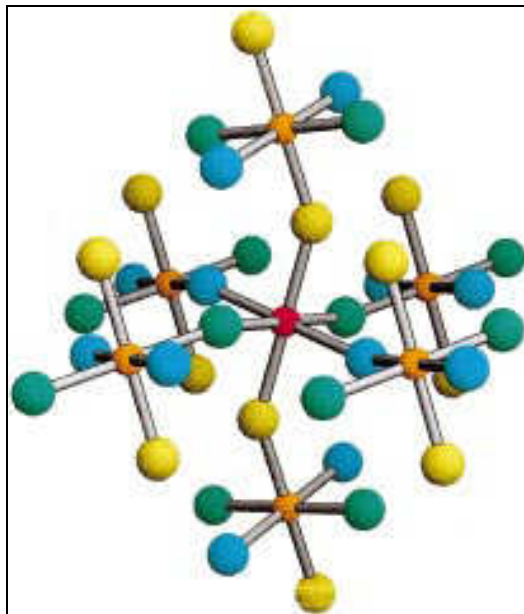


Figure 17: Représentation de la structure monoclinique de HoNiO_3 montrant une alternance des octaèdres Ni_1O_6 et Ni_2O_6 . Ni_1 et Ni_2 sont respectivement en rouge et orange; O_1 , O_2 et O_3 sont représentés en jaune, vert et bleu. Pour plus de clarté, les atomes de Ho n'apparaissent pas.

Le changement de symétrie, extrêmement délicat à observer par diffraction des rayons X, est, probablement présent dans toutes les compositions. Des clichés de diffraction électronique, ainsi que des mesures par spectroscopie Raman en température, réalisés sur des films minces de nickelates de terre – rare, semblent confirmer la disproportion de charge pour NdNiO_3 ²³. Une modélisation de la transition métal – isolant à partir de données obtenues par spectroscopie à Raman a été proposée par K. Galicka ²⁴

Sur les clichés de diffraction électronique présentés à la figure 18, l'apparition de taches supplémentaires (indiquées par des flèches) en dessous de la température de transition est signe d'une perte de symétrie de la structure (la perte du miroir b dans le groupe d'espace Pbnm conduit au groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$). Ces taches peuvent être indexée (0 k l) avec k impair. Le phénomène de double diffraction entraînent l'apparition de taches 0k0 et 00lsupplémentaires (k et l impairs).

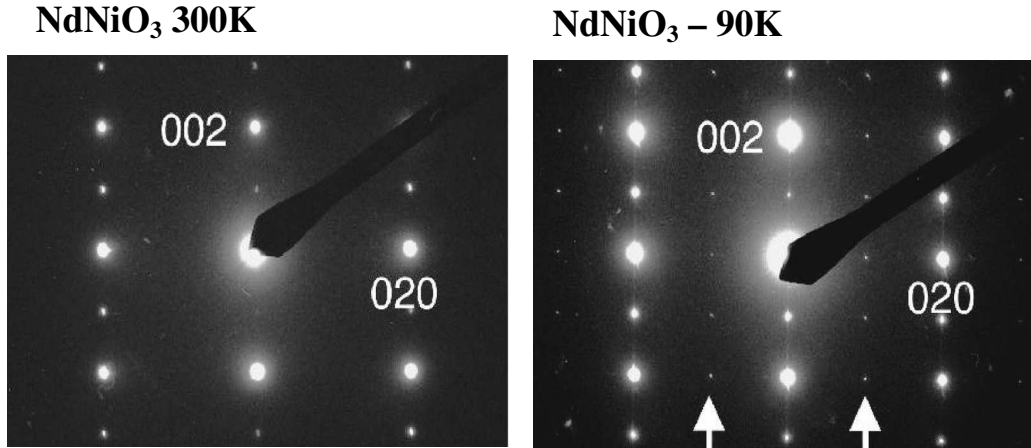


Figure 18: Clichés de diffraction électroniques de la zone $[100]^*$ pour $T > T_{\text{Transition}}$ et $T < T_{\text{Transition}}$ ²³.

Sur la figure 19 sont présentés les spectres Raman de films minces de NdNiO_3 à différentes températures. Ces spectres ont été interprétés en dessous de la température de transition comme une mise en évidence d'une structure elpasolite distordue suggérant ainsi l'existence d'une dismutation de charge sur le site du nickel dans NdNiO_3 .

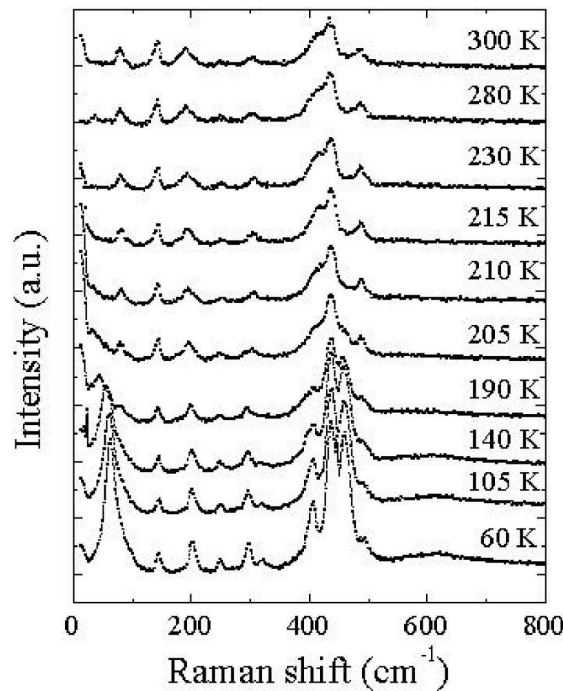


Figure 19: Spectres Raman de films minces de NdNiO_3 à différentes températures²³.

Plus récemment, les signatures Raman de NdNiO_3 , SmNiO_3 et d'une solution mixte $\text{Sm}_{0.60}\text{Nd}_{0.40}\text{NiO}_3$ ont été étudiées²⁵. Ces trois composés ont été choisis par rapport à leur température de transition magnétique qui peut soit coïncider avec la température de transition métal – isolant (NdNiO_3) soit être dissociée ($\text{Sm}_{0.60}\text{Nd}_{0.40}\text{NiO}_3$ et SmNiO_3). La figure 20 est le

diagramme de phase des RNiO_3 en fonction de rayon ionique de la terre – rare en insertion et du facteur de tolérance. Ce diagramme comporte trois domaines : un domaine semi-conducteur paramagnétique, un domaine semi-conducteur antiferromagnétique et un domaine métallique paramagnétique.

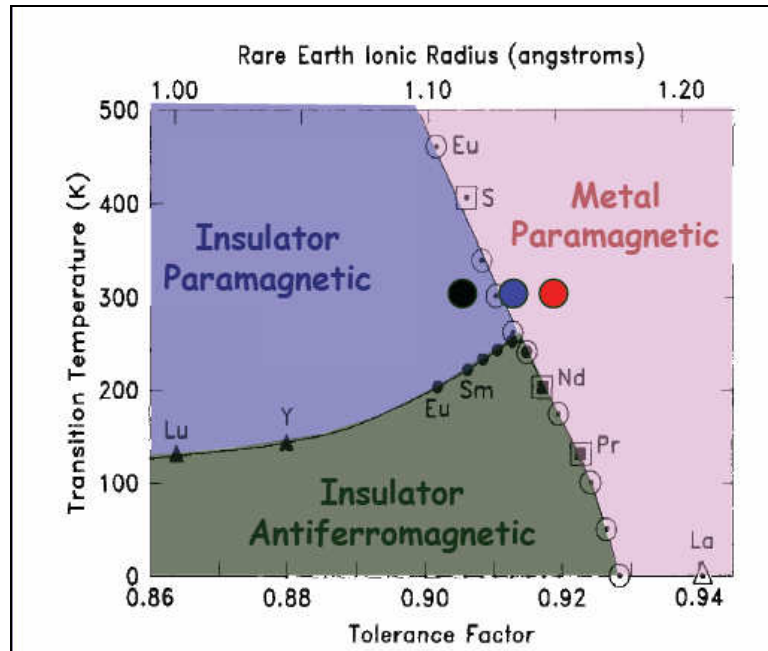


Figure 20: Diagramme de phase de RNiO_3 en fonction du facteur de tolérance et de la taille de la terre - rare²⁶. Les points correspondent aux compositions SmNiO_3 (noir), $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ (bleu) et NdNiO_3 (rouge).

Cette transition magnétique est liée à une mise en ordre du moment du nickel et a été décrite, dans les composés NdNiO_3 et PrNiO_3 , par J.L. Garcia – Munoz et al.²⁷. Les spectres Raman en température de NdNiO_3 , issus de cette récente étude, sont présentés à la figure 20.

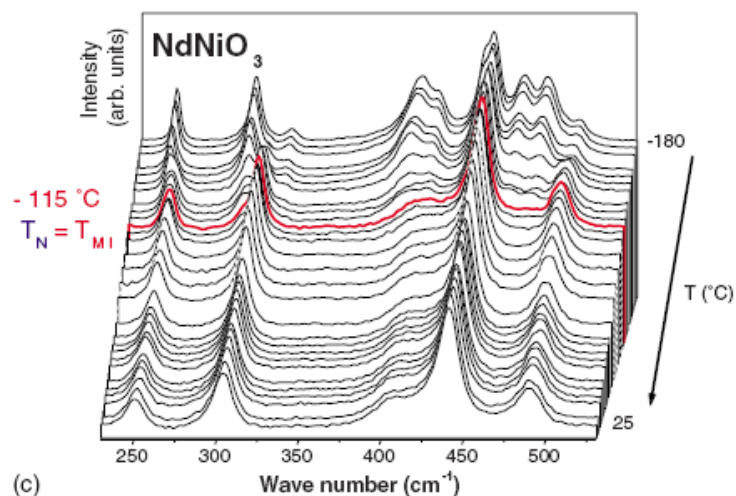


Figure 21: Spectres Raman en température de NdNiO_3 ²⁵

Les spectres de NdNiO_3 sont similaires à ceux présentés à la figure 18. L'augmentation en température implique plusieurs modifications de la signature Raman du composé : passage d'une bande intense à 300cm^{-1} et d'une bande de faible intensité à 330cm^{-1} à une nouvelle bande unique à 310cm^{-1} , disparition des bandes à 400cm^{-1} et décalage de la bande à 420cm^{-1} vers les basses fréquences. Ces modifications confortent la transition de phase de NdNiO_3 à la température de transition métal – isolant et sont cohérentes avec la transition proposée dans la littérature monoclinic $P2_1/n \rightarrow$ orthorhombique $Pbnm$. De plus, la coexistence, à la température de transition, des deux phases (bande à 300cm^{-1} , caractéristique d'une structure monoclinique, et bande à 310cm^{-1} , attribuée à une structure orthorhombique), confirme la transition de phase du 1^{er} ordre pour le composé NdNiO_3 .

i. Ajustement de la température de transition

Comme nous l'avons vu précédemment, la modulation de la température de transition métal – isolant est nécessaire pour envisager des applications potentielles. Dans le cas des nickelates de terre – rare, la température de transition peut être ajustée suivant la terre – rare. Mais il est également possible de faire des solutions mixtes de deux atomes de terre – rare, permettant un ajustement précis de la température de commutation suivant l'application visée.

Une étude portant sur le système $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ a montré la possibilité de synthétiser l'ensemble des solutions solide et de moduler la température de transition de 200K pour NdNiO_3 à 400K pour SmNiO_3 ²⁸.

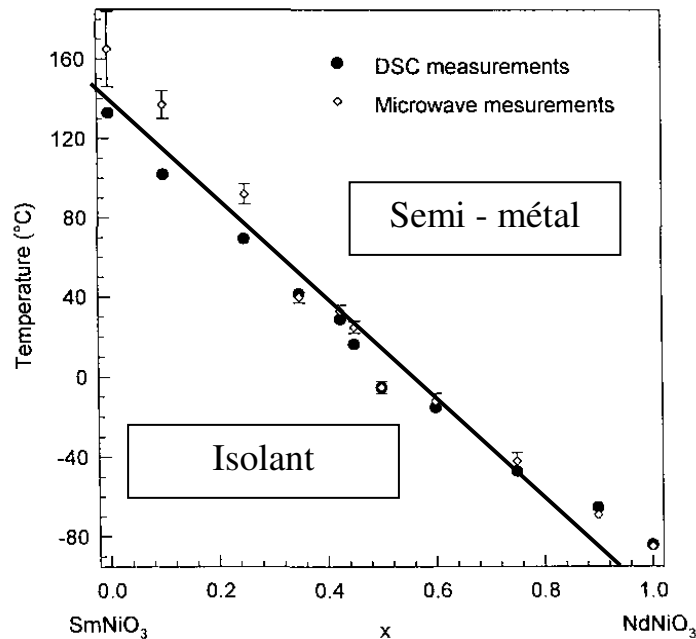


Figure 22: Evolution de la température de transition en fonction de x pour les composés $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ ²⁸.

La figure 23 représente le diagramme de bandes de $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ à température ambiante en fonction de x . Pour $x < 0,45$, les composés sont isolants à température ambiante, l'angle Ni-O-Ni est très inférieur à 180° par conséquent les bandes de conduction et de valence ne se recouvrent pas. L'augmentation de x , qui correspond à un enrichissement de la composition en néodyme, provoque un élargissement de la largeur de bande conduisant à un recouvrement des bandes de valence et de conduction. Le matériau passe dans l'état semimétallique. La transition métal – isolant a été ajustée à température ambiante pour une composition de $\text{Sm}_{0,55}\text{Nd}_{0,45}\text{NiO}_3$ ²⁹.

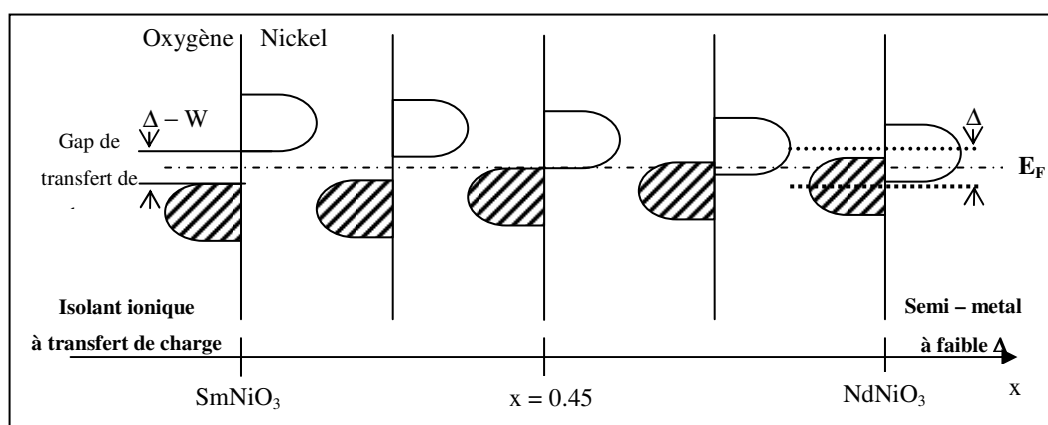


Figure 23: Evolution du diagramme de bandes à température ambiante en fonction de la composition de $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ ²⁸.

D'autres solutions mixtes, impliquant d'autres terres – rares ont également été étudiées^{30, 31}. Pour une température de transition à l'ambiante, les composés de type $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ sont une alternative. Le composé $\text{Nd}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{NiO}_3$ a été synthétisé sous forme de films minces possède une température de commutation de 25°C ³².

ii. Propriétés optiques et thermochromes

Le comportement électrique original des nickelates de terre – rare provoque des modifications des propriétés optiques dans le domaine infrarouge. Des mesures de réflectance en température ont été réalisées sur les composés NdNiO_3 , SmNiO_3 et PrNiO_3 . Ces études ont mis en évidence une évolution des spectres d'un comportement semi – conducteur vers un comportement métallique au voisinage de la température de transition.^{33,34,35,36}

Le composé le plus étudié est NdNiO_3 (Figure 25). Ce composé a été l'objet de trois études menées par des groupes différents. Quant aux composés SmNiO_3 et PrNiO_3 , ils font l'objet d'une étude commune menée par Mroginski et al.³⁶ (Figure 24)

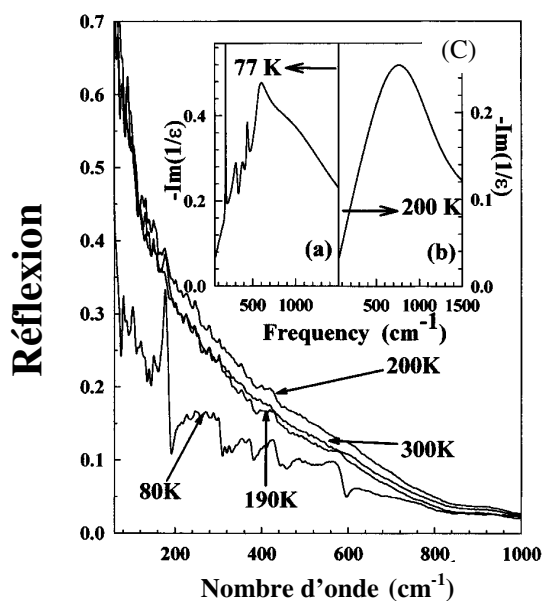
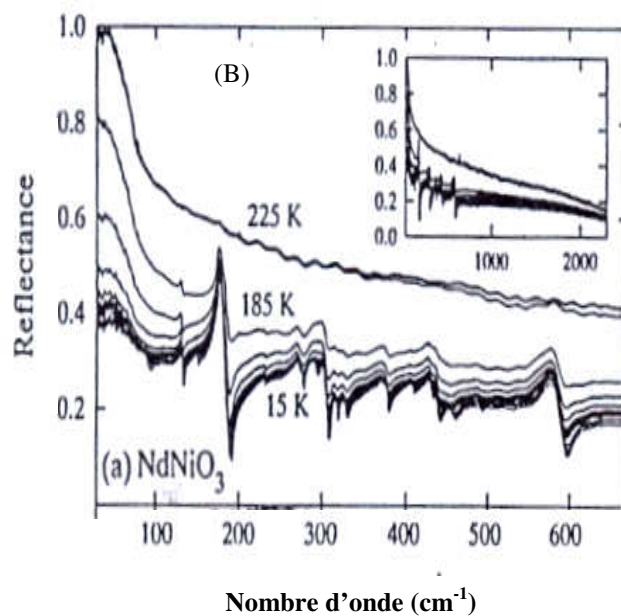
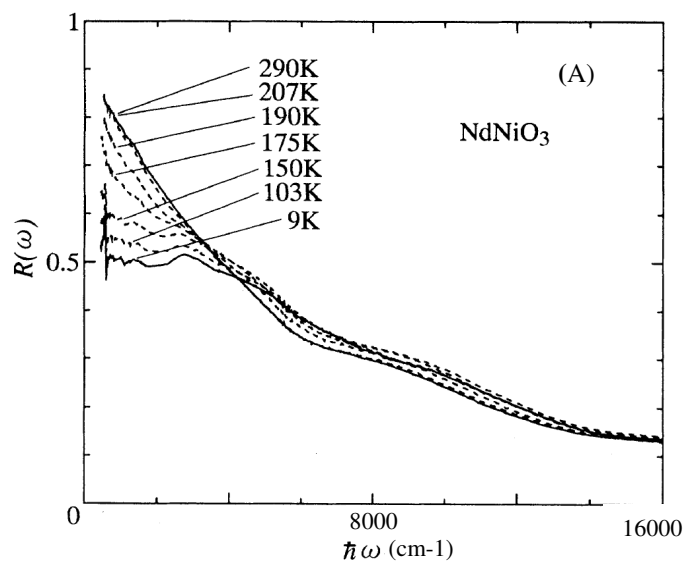


Figure 25 : Spectres de réflectance du composé NdNiO_3 issus de différentes publications – Le spectre (A) correspond à l'étude de Katsufuji et al.³⁴, le (B) correspond à la publication de Wittlin et al.³³ et le (C) correspond au travail de Massa et al.³⁵.

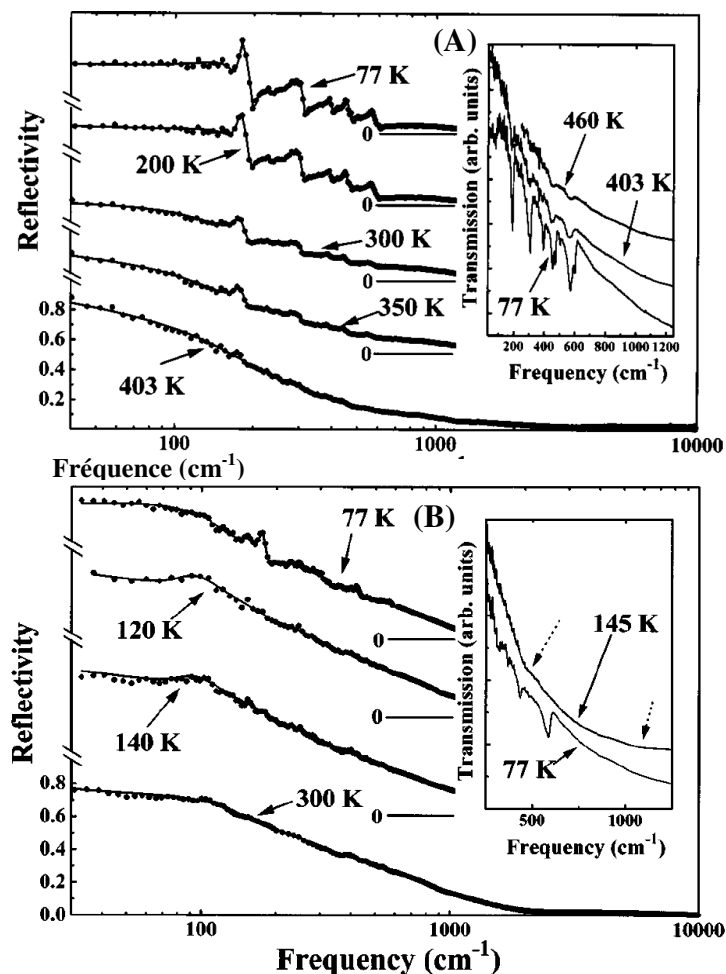


Figure 26: Spectres de réflectance des composés (A) SmNiO_3 et (B) PrNiO_3 ³⁶..

Les spectres de réflectance infrarouge de NdNiO_3 , PrNiO_3 et SmNiO_3 présentent, en dessous de la température de transition, des bandes d'absorption dues à l'interaction phonon – électron. Avec l'augmentation de la température, le matériau devient plus conducteur. A la température de transition les phonons sont totalement écrantés par le nuage électronique.

La première étude, ayant envisagé les nickelates de terre – rare comme matériau actif dans le domaine de l'infrarouge, a été publié par Capon et al³². Cette publication présente les résultats, en transmittance et en réflectance infrarouge, obtenus sur une couche mince de $\text{Nd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{NiO}_3$ déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium (Figure 27).

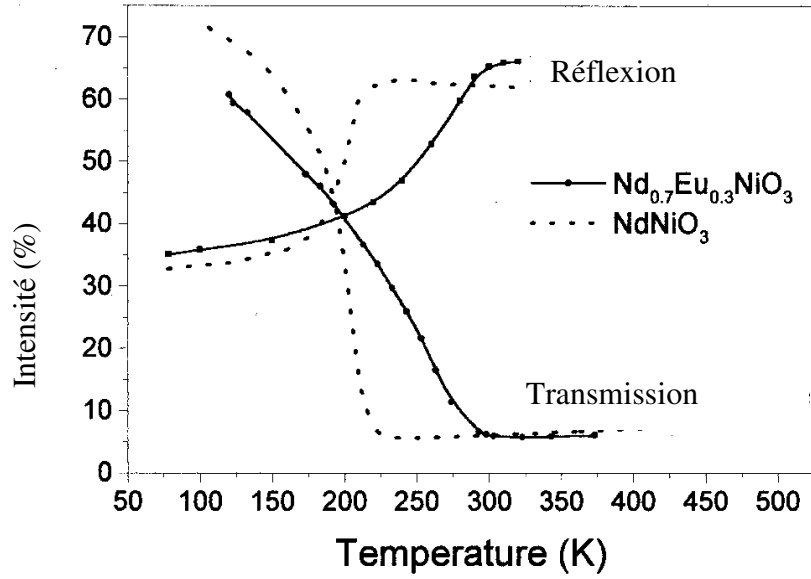


Figure 27: Transmission et réflexion intégrées de $\text{Nd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{NiO}_3$ et NdNiO_3 dans le domaine 8 - 14 μm en fonction de la température.³²

Au vue de ces résultats, les auteurs ont conclue à une variationⁱⁱⁱ thermochrome, dans la gamme spectrale 8 – 14 μm , de 55% en transmittance (défini par $\Delta T = T_{\text{BT}} - T_{\text{HT}}$) et 30% en réflectance ($\Delta R = R_{\text{BT}} - R_{\text{HT}}$).

ⁱⁱⁱ La variation thermochrome ($\Delta T = T_{\text{BT}} - T_{\text{HT}}$) est, par abus de langage, souvent appelée contraste thermochrome. Il faut noter qu'en toute rigueur, le contraste thermochrome s'exprime par $(\Delta T/T = (T_{\text{BT}} - T_{\text{HT}})/T)$.

E. Conclusion

Dans cette première partie, le concept et les notions élémentaires nécessaires à la bonne compréhension de la problématique de la furtivité infrarouge, ont été explicités.

Parmi les différentes solutions envisageables pour diminuer la signature infrarouge d'un objet, les matériaux actifs et plus précisément les matériaux thermochromes sont des candidats prometteurs.

Après un bref descriptif de différents composés thermochromes dans l'infrarouge, nous nous sommes focalisés sur les nickelates de terre – rare qui font l'objet de ce travail de thèse.

Les nickelates de terre – rare possèdent une transition métal – isolant qui est la cause de changement de comportement optique dans l'infrarouge. La possibilité d'ajuster la température de transition et les modifications avec la température des propriétés optiques font des nickelates de terre –rare des candidats à haute potentialité pour la furtivité infrarouge.

II - Techniques Expérimentales

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pendant ce travail de thèse. Ce chapitre se divise en trois parties. La première partie est consacrée aux caractérisations structurales des échantillons. La seconde partie introduit les notions de photométrie essentielles à la compréhension des caractérisations thermo-optiques qui seront détaillées dans la troisième partie.

A. Caractérisations Structurales

1. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est couramment utilisée pour l'identification de phase cristalline et des paramètres de maille. Le diffractomètre principalement utilisé dans ce travail de thèse est un Rigaku Miniflex. Ce dispositif de diffraction comprend, comme source de rayonnement, une anticathode de cuivre (K_α) ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) équipée d'un filtre de nickel afin d'éliminer la raie K_β du cuivre, un compteur à scintillation de NaI, comme détecteur et un goniomètre, sur lequel est placé l'échantillon, permet la variation de l'angle θ . Le faisceau de rayon X est diffracté par les plans cristallographiques (h k l) suivant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Équation 1: relation de Bragg}$$

où λ est la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence des rayons X par rapport au plan (hkl) et d_{hkl} la distance entre les plans (h k l).

Le diffractomètre Rigaku miniflex travaille avec un système de fentes variables sur le détecteur de façon à maintenir constante la surface irradiée par les rayons X lorsque l'angle θ augmente. Ceci permet à la fois d'améliorer le rapport signal/bruit de fond aux petits angles et d'augmenter l'intensité dans la zone des grands angles. Pour l'analyse de phase structurale avec FullProf ou X'Pert High Score de Panalytical, une correction des intensités en fonction de l'angle de mesure est nécessaire. Cette correction est faite par le logiciel « Integral Analysis » de Rigaku, qui prend en compte les paramètres de la machine.

Les données brutes obtenues consistent en une liste de pics correspondants au nombre de photons X collectés à intervalle angulaires régulier dans un domaine angulaire donné. Les diffractogrammes de rayons X ont été réalisés à température ambiante avec un domaine angulaire de 10° à 90° en 2θ avec un pas de 0.04° et un temps de comptage de 5s par pas.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la diffraction des rayons X permet de confirmer la synthèse des nickelates de terre – rare et de déterminer les paramètres de maille.

2. Analyse thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée afin de déterminer le taux d'oxygène dans les nickelates. Cette technique consiste à mesurer la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La thermobalance permet de porter un solide à température donnée en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Dans ce travail de thèse, le cycle thermique principalement utilisé est le suivant :

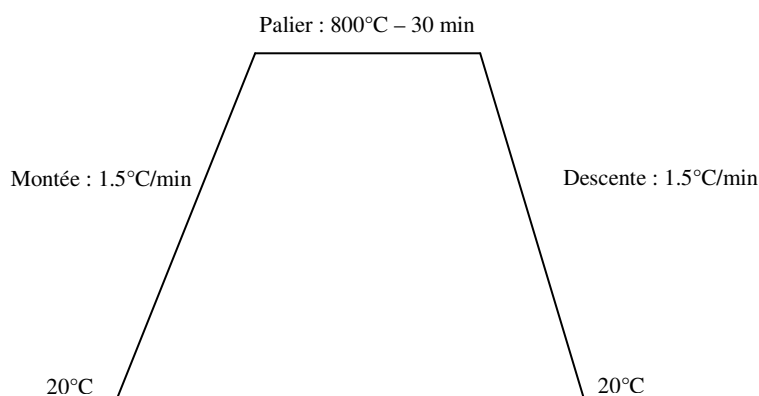
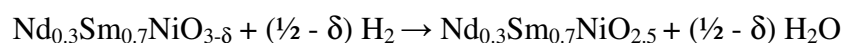


Figure 28 : Cycle thermique réalisé pour les analyses thermogravimétriques

Pour déterminer la stoechiométrie en oxygène dans les nickelates de terre – rare, l'échantillon est traité thermiquement sous une atmosphère réductrice contenant 3% d'hydrogène (H_2), 30% d'argon (Ar) et 67% d'azote (N_2).

Pour les nickelates de terre - rare, la cinétique de décomposition sous atmosphère réductrice se fait en deux étapes selon les équations chimiques suivantes^{37, 38} :



Équation 2: Equations de la décomposition de $Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO_3$ sous atmosphère réductrice

La première étape du processus de réduction consiste à passer d'un état d'oxydation 3^+ du nickel à un état d'oxydation 2^+ . La seconde étape transforme le nickel 2^+ en nickel métal (état d'oxydation 0).

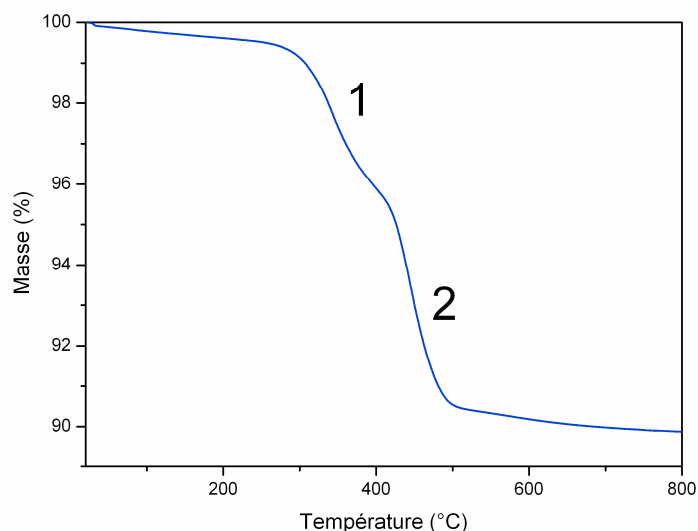


Figure 29: Courbe d'analyse thermogravimétrique caractéristique pour un composé RNiO_3

Une courbe typique d'ATG d'un composé RNiO_3 est présentée à la Figure 29: la masse en pourcentage de la masse initiale est tracée en fonction de la température. La première perte de masse, repérée sur la courbe par 1, située à 300°C correspond à la réduction du nickel 3^+ en nickel 2^+ . La seconde perte de masse, repérée par 2 sur la courbe, correspond à la décomposition du $\text{RNiO}_{2.5}$ (équation 2) qui débute à 375°C et se termine à 500°C . C'est la décomposition complète du matériau.



Figure 30: TGA 7 de Perkin Elmer

A gauche, photographie globale de l'appareil; A droite détail de la zone de mesure.

L'équipement utilisé pour les mesures ATG est le TGA 7 de Perkin Elmer. La thermobalance a une sensibilité de 0,1µg et une précision supérieure à 0,1%. La masse utilisée varie de 20 à 30 mg. Le domaine de température permet de travailler de la température ambiante à 1000°C. La température est contrôlée par un thermocouple de type K (chromealumel) à une distance de moins de 1 cm de l'échantillon. Les rampes en température peuvent être fixées entre 0,1°C et 200°C/min avec des intervalles de 0,1°C.

3. La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une méthode de caractérisation des matériaux. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple l'alumine). L'échantillon et la référence vont être chauffés suivant une montée en température identique. Or, l'échantillon et la référence sont des capacités thermiques différentes, ce qui implique qu'une quantité de chaleur différente va être apportée à chacun afin qu'ils soient à la même température. C'est cette variation de calories en fonction de la température qui est mesurée. La température est mesurée à l'aide d'un thermo-couple, placé entre l'échantillon et la référence. Les analyses sont réalisées sous balayage d'azote pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Cette technique permet de déterminer, par exemple, la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres métalliques, les températures de fusion et de cristallisation et les enthalpies de réaction.

Dans le cadre de cette étude, la calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer la température de transition métal – isolant^{39,40,41}.

Nous avons utilisé une méthode par compensation, développée par l'entreprise Perkin Elmer. Cette méthode consiste à placer l'échantillon et la référence dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de chaleur. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire.

Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

4. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) a été utilisé pour déterminer la morphologie des poudres ainsi que le rapport cationique.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est le suivant : un faisceau d'électrons primaire d'un diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à un micromètre est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentille électromagnétique. Des bobines de balayage permettent au faisceau de couvrir la région à étudier.

A l'issue de l'interaction électrons incidents – échantillon, des électrons de plus faible énergie sont réémis et collectés par des détecteurs appropriés. Ces différentes émissions peuvent être : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X.

Chacune de ces émissions fournit différentes informations sur l'échantillon :

Les électrons secondaires, de faible énergie (<50eV) proviennent de l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence ou de conduction de l'échantillon. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une image de l'échantillon représentative de son relief (morphologie de surface).

Les électrons rétro – diffusés (en anglais back-scattered electrons) sont des électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interaction élastiques avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Grâce à des détecteurs appropriés (détecteur Everhart-Thornley complété d'une cage de Faraday), il est possible de capter les électrons rétro – diffusés pour obtenir des images en contraste chimique (variations locales de Z) permettant ainsi de vérifier l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Les rayons X sont créés par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes. Certains rayons X ont des énergies bien spécifiques dont la valeur dépend du numéro atomique des atomes cibles. Ceci permet une analyse qualitative et quantitative des éléments présents dans l'échantillon étudié.

Les électrons Auger sont produits au cours de l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques des atomes cibles. Comme les rayons X, les électrons Auger ont des énergies bien spécifiques, dont la valeur dépend du numéro atomique Z des atomes cibles. La détection des électrons Auger et la mesure de leurs énergies spécifiques rendent possible une analyse chimique élémentaire très superficielle de l'échantillon mais cette analyse nécessite une conception spécifique du microscope (Scanning Auger Microscope).

Un MEB FEI Quata 200 de FEI Compagny a été utilisé pour analyser la morphologie des poudres. Les électrons secondaires ont principalement été utilisés pour l'imagerie avec des tensions d'accélération de 10 à 20kV.



Figure 31: Microscope électronique à balayage ; A gauche vue globale ; A droite vues détaillées - 1 : Échantillons placés sur le goniomètre, 2 : Détecteur d'électrons rétro – diffusés, 3 : Caméra CCD, 4 : Détecteur d'électrons secondaires.

5. Microscopie électronique en transmission et diffraction électronique (Collaboration avec C. Lepoittevin et G. Van Tendeloo – Université d'Anvers, Belgique).

Les caractérisations de microscopie électronique en transmission et de diffraction électronique ont été réalisées au Laboratoire EMAT (Electron Microscopy for Materials Science) dans le cadre d'un projet de mobilité internationale financé par l'Ecole doctorale Sciences Santé et Technologie de l'Université François Rabelais de Tours.

La microscopie électronique en transmission par l'utilisation couplée de la diffraction électronique, de l'imagerie haute résolution et de l'EDS permet l'accès à la microstructure du matériau. Elle rend possible l'observation de phénomènes structuraux complexes et de défauts plus ou moins étendus. Elle permet de détecter la présence de phases secondaires, de zones mal cristallisées ou amorphes et de déceler la présence de phénomènes de diffraction plus fins (traînée de diffusion, taches satellites de faible intensité, domaines, etc...). La microscopie électronique en transmission présente donc une complémentarité essentielle avec la diffraction des rayons X.

Le principe de cette technique repose sur la transmission d'un faisceau d'électron au travers un échantillon mince. A l'issue de l'interaction électron – matière, le faisceau transmis, peut, par un système de lentilles électromagnétiques, être focalisé à volonté. Ceci permet :

- soit de faire coïncider le plan objet de la lentille de diffraction avec le plan focal image de la lentille objectif et de travailler en mode diffraction,
- soit de faire correspondre le plan objet de la lentille diffraction avec le plan image de la lentille objectif et de travailler en mode image.

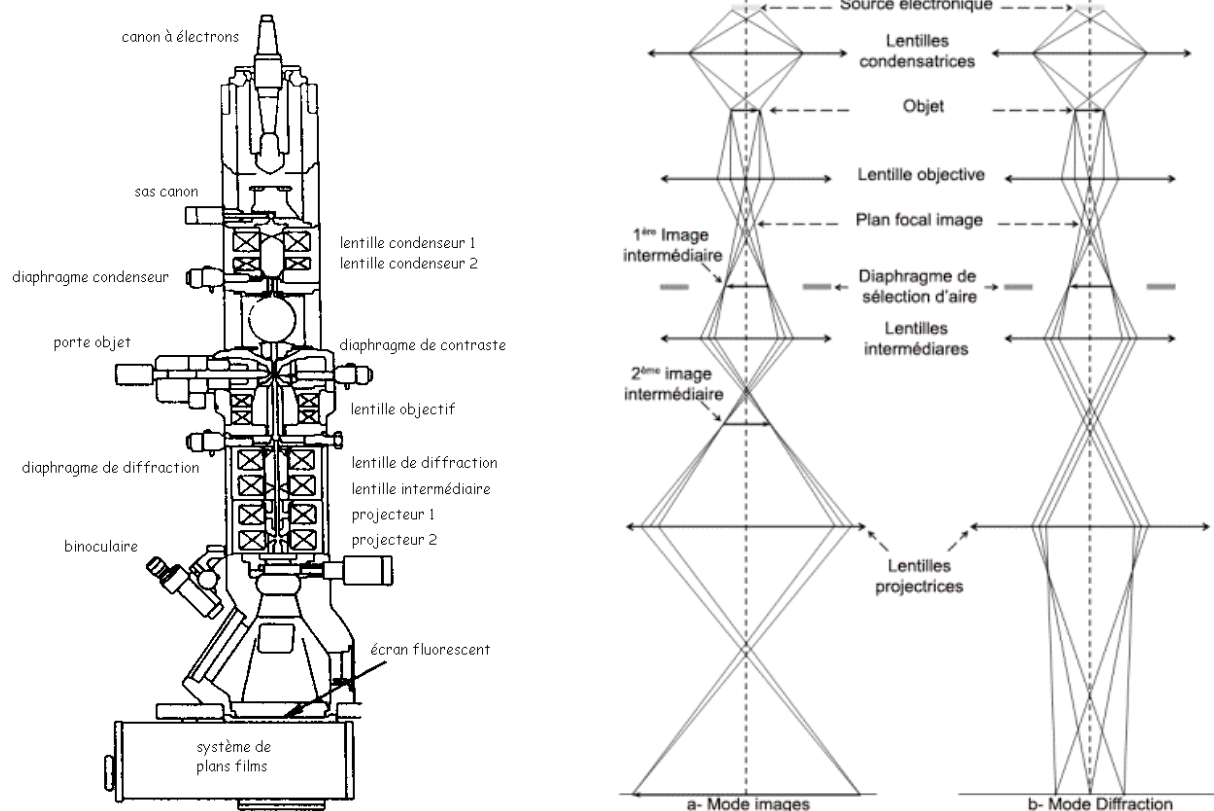


Figure 32: à gauche schéma d'un microscope électronique à transmission.

à droite principe de fonctionnement de la microscopie électronique a - Mode Image, b - Mode Diffraction

i. Mode diffraction

Dans le plan focal image de la lentille objectif, les électrons diffractés selon un même angle sont focalisés en un même point. La longueur d'onde très faible des électrons ($0,027\text{\AA}$ pour $V = 200\text{kV}$) implique un rayon très grand de la sphère d'Ewald ($3,7 \cdot 10^{11}\text{m}^{-1}$). La sphère d'Ewald est associée à son plan tangent et tous les faisceaux diffractés vont diffracter simultanément. On observera dans le plan focal, en première approximation, une coupe non déformée du réseau réciproque : le diagramme de diffraction électronique.

La reconstitution du réseau réciproque a été réalisée par rotation autour d'un axe cristallographique en enregistrant chaque plan de diffraction avec les angles correspondants sur le goniomètre. Dans le cadre de la théorie cinématique, l'étude de ces diagrammes de diffraction permet d'évaluer les paramètres de la maille cristalline, de déterminer les conditions de réflexion et par conséquent les groupes d'espaces compatibles avec celles-ci.

Toutefois l'analyse des clichés de diffraction nécessite de tenir compte des phénomènes dynamiques tels que l'interaction entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés, la diffusion inélastique ou la double diffraction qui peut « rallumer » des réflexions interdites par symétrie.

ii. Mode image

Les différentes techniques d'imagerie dépendent essentiellement de la sélection des faisceaux au niveau du plan focal image à l'aide des diaphragmes de contraste. En contraste de diffraction, deux techniques ont été utilisées. En sélectionnant uniquement le faisceau transmis on travaille en champ clair (Bright Field). En sélectionnant un faisceau diffracté on travaille en champ sombre (Dark Field).

Pour observer une périodicité dans le plan image un nombre minimum de deux faisceaux est nécessaire (two beams). En mode haute résolution un nombre important de faisceaux est sélectionné, choisi pour conserver le maximum d'informations tout en éliminant un trop grand nombre qui générerait du bruit de fond.

L'image observée lorsqu'on sélectionne un grand nombre de faisceaux (contraste de phase) correspond à la projection sur un plan du potentiel électronique multiplié par une fonction de transfert de contraste. Cette fonction de transfert traduit la contribution de l'optique du microscope au contraste observé. Pour caractériser un échantillon, une série de photos est prise pour plusieurs valeurs de défocalisation.

Les échantillons étudiés ont été broyés dans une solution d'éthanol. Une goutte de solution contenant des microcristaux en suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone poreuse. Cette grille est ensuite placée sur la platine goniométrique du porte-objet.

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés au cours de cette thèse (le Philips CM20 et le Jéol 4000EX). Le Philips CM20 a été principalement utilisé pour la diffraction électronique. L'amplitude de son double tilt ($\pm 45^\circ$) permettant de réaliser facilement des reconstructions du réseau réciproque. Le Jéol 4000 EX nous a permis de réaliser de l'imagerie haute résolution. Pour ces deux microscopes, les électrons sont émis par un filament de tungstène avec une tension d'accélération respectivement de 200kV pour le CM20 et de 400kV pour le 4000EX.

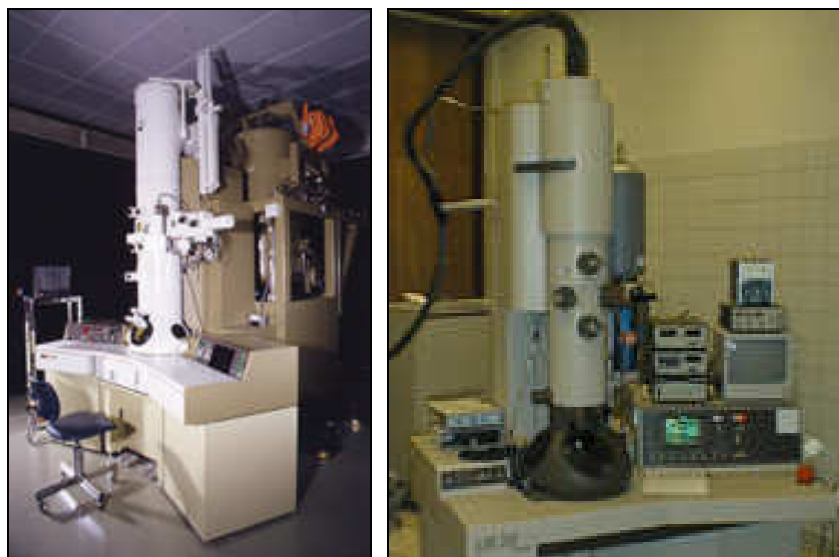


Figure 33: A gauche photographie du microscope Jéol 4000EX, à droite photographie du microscope Philips CM20 (EMAT, Université d'Anvers)

6. Analyse dispersive en énergie des rayons X

La composition des poudres a été analysée par spectromètre à dispersion d'énergie (en anglais EDX :Energy dispersive X-ray spectrometer). Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X émis sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. Les RX émis sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. La focalisation du faisceau est de l'ordre de 0.1 μ m.

L'analyse quantitative des éléments se fait par comparaison avec des spectres de composés étalons. Le rapport des intensités émises par l'échantillon et l'étalon est égal au rapport des intensités émises par unité de masse, donc au rapport des concentrations respectives de l'élément considéré.

L'EDX est couplée au microscope électronique à balayage (MEB). Dans ce travail, un MEB FEI Quanta 20 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) d'Oxford Instruments a été utilisé. Avec ce type de spectromètre, on collecte en balayant en énergie, une large gamme de longueur d'onde, correspondant aux différents éléments.

La principale limitation de ce système dans le cadre d'analyse chimique sur des oxydes provient de l'impossibilité de quantifier l'oxygène. En effet, les pics de l'azote et de l'oxygène (énergie respective des raies $K\alpha_1$: 0,40 keV et 0,53 keV) ne sont pas totalement séparés, ce qui rend complexe la quantification de l'oxygène.

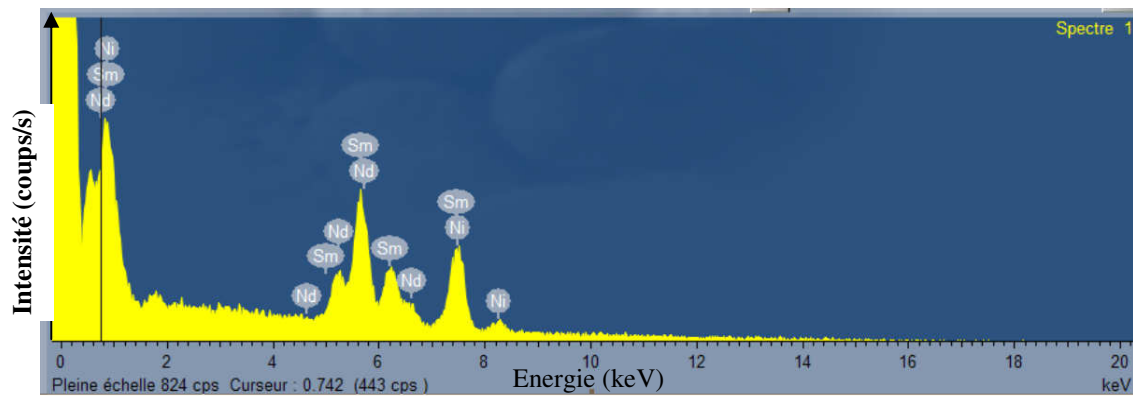


Figure 34: Spectres EDX d'un échantillon de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$

B. Notions de photométrie ^{42,43,44}

Avant de décrire l'ensemble des techniques thermo-optiques utilisées pendant ce travail de thèse, nous allons faire un bref rappel de notions photométriques.

1. Qu'est-ce que le rayonnement thermique ?

Le rayonnement thermique est un cas particulier de propagation d'ondes électromagnétiques, caractérisé non par sa nature mais par son origine : la température.

Tout corps émet spontanément un rayonnement thermique tant que sa température n'est pas nulle (0K). Ce rayonnement est dû à l'agitation thermique moléculaire, atomique et électronique du matériau. Lorsqu'un système est à l'équilibre thermique, toutes ses molécules se trouvent réparties entre différents niveaux d'énergie possibles. Cette répartition est caractéristique de l'état dans lequel se trouve le système.

i. La loi de Planck

Pour appréhender la loi de Planck, il est nécessaire d'expliciter la luminance monochromatique $L_\lambda(O, \delta, \lambda)$ qui est la grandeur fondamentale du rayonnement thermique.

- Définition de la luminance

La luminance est la puissance thermique monochromatique par unité de surface d'une source se propageant selon une direction donnée θ et dans un angle solide $d\Omega$.- La luminance monochromatique $L_\lambda(O, \delta, \lambda)$ se définit à partir du flux radiatif $d\Phi$ (en W) en provenance d'une surface.

Plus mathématiquement, si l'on considère une surface élémentaire d'aire dS autour d'un point O , une droite Δ passant par O faisant un angle θ avec la normale à la surface ON et l'angle solide élémentaire $d\Omega$ (en sr) d'axe Δ , le flux radiatif $d\Phi$ (en W) dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre λ et $\lambda+d\lambda$, se propageant vers dS ou en provenance de dS , à l'intérieur de $d\Omega$ s'écrit :

$$d\Phi(O, \Delta, \lambda) = L_\lambda(O, \Delta, \lambda) dS \cos \theta d\Omega d\lambda$$

Équation 3: Expression du flux radiatif

On définit ainsi la luminance monochromatique $L_\lambda(O, \Delta, \lambda)$ en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$.

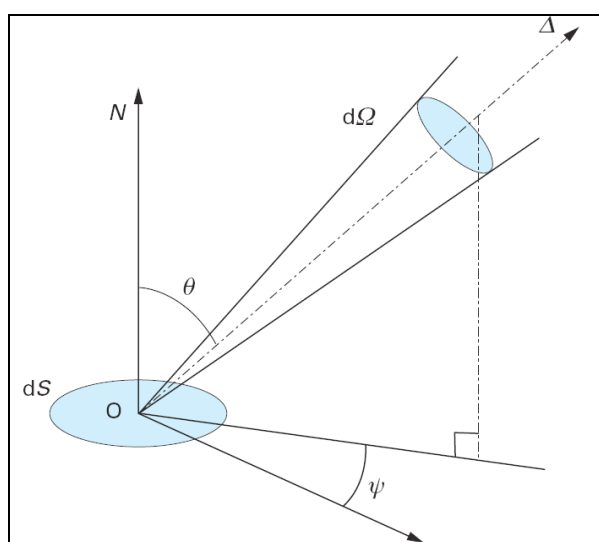


Figure 35: Caractéristiques géométriques d'un flux radiatif

- Loi de Planck

Loi fondamentale du rayonnement thermique, la loi de Planck définit la distribution de la luminance monochromatique du rayonnement thermique d'un corps noir ^{iv} en fonction de la température thermodynamique. Les grandeurs, exprimées par rapport au corps noir, sont notées par « ° ».

^{iv} Un corps noir est un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique sans en réfléchir ni en transmettre. Toute l'énergie serait alors réémise sous forme de rayonnement thermique.

Dans une enceinte fermée isotherme, à température thermodynamique T, il existe un état d'équilibre thermodynamique parfait entre le rayonnement et la matière. Le rayonnement à l'équilibre est isotrope et la luminance monochromatique du corps noir est donnée par la loi de Planck ^v:

$$L_{\lambda,T}^o = \frac{2hc^2 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad \text{Équation 4: Loi de Planck}$$

Avec h, la constante de Planck ($h=6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$), c la célérité de la lumière dans le vide ($c=3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), k la constante de Boltzmann ($k=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), T la température (K) et λ la longueur d'onde (m).

La notation est couramment simplifiée en posant deux constantes C_1 et C_2 , l'équation devient :

$$L_{\lambda,T}^o = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad \text{Équation 5: Loi de Planck}$$

Avec $C_1=2hc^2 = 1.191\,062 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2.\text{sr}^{-1}$
et $C_2=c h k^{-1} = 1.438\,8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$

Cette loi permet de mettre en évidence la dépendance en longueur d'onde λ et en température T de la luminance spectrale d'un corps noir.

ii. Les lois déduites de la loi de Planck

1. La loi de déplacement de Wien

La loi de Wien permet de déterminer la longueur d'onde pour laquelle la luminance du corps noir est maximale. En annulant la dérivée de la Loi de Planck par rapport à λ , on obtient la loi de Wien :

$$\lambda_{\max} T = 2897 \mu\text{m.K} \quad \text{Équation 6: Loi du déplacement de Wien}$$

^v Deux approximations de la loi de Planck sont parfois utilisables : l'approximation de Wien dans le domaine du visible et du proche infrarouge lorsque ($\lambda T \ll C_2$), $L_{\lambda}^o(\lambda, T) \approx C_1 \lambda^{-5} \exp(-C_2 / \lambda T)$ et l'approximation de Rayleigh aux grandes longueurs d'onde, lorsque ($\lambda T \gg C_2$), $L_{\lambda}^o(\lambda, T) \approx (C_1 / C_2) \lambda^{-4} T$, cette dernière approximation n'est pas souvent applicable.

Cette formule traduit le déplacement, avec l'augmentation de la température, du maximum d'émission du corps noir vers les courtes longueurs d'onde.

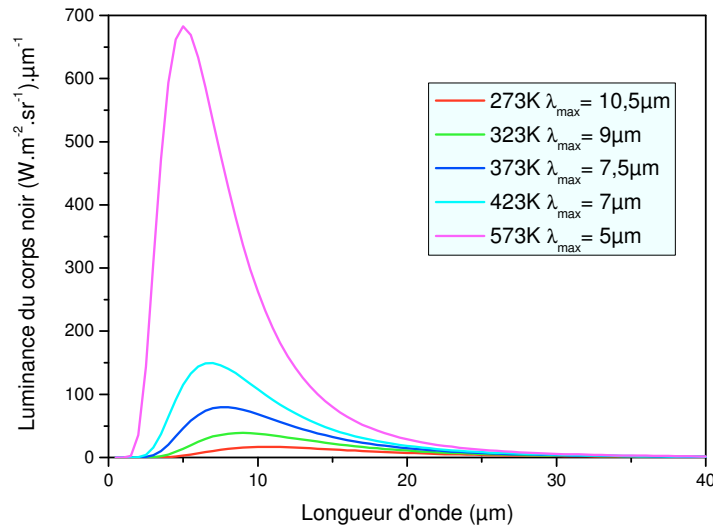


Figure 36: Distribution spectrale du rayonnement du corps noir.

- La loi de Stefan – Boltzman

Par intégration de la loi de Planck sur tout le domaine spectral de la Loi de Planck, on obtient la luminance totale du corps noir, notée L°_T

$$L^\circ_T = \frac{\sigma T^4}{\pi} \quad \text{Équation 7: Loi de Stephan – Boltzman}$$

Où σ représente la constante de Stephan ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

La luminance totale d'un corps noir étant indépendante de la direction, le flux monochromatique émis par un corps noir vers l'hémisphère qui l'entour, noté $M^\circ_{\lambda,T}$ (en $\text{W.m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) et appelé émittance^{vi} s'écrit :

$$M^\circ_{\lambda,T} = \int_{\cap} L^\circ_{\lambda,T} \cos \theta \, d\Omega = \pi L^\circ_{\lambda,T} \quad \text{Équation 8: Expression de l'émittance}$$

Le demi - cercle \cap symbolise l'angle solide 2π sr.

L'émittance totale (sur toute la gamme spectrale) hémisphérique (en W.m^{-2}) est donnée par :

$$M^\circ_T = \int_0^\infty \int_{\cap} L^\circ_{\lambda,T} \cos \theta \, d\Omega \, d\lambda = \sigma T^4 \quad \text{Équation 9 : Expression de l'émittance totale}$$

^{vi} Suivant les ouvrages, l'émittance peut aussi être notée W et être appelée excitation.

Cette grandeur représente la puissance totale émise par unité de surface dans le demi espace.

2. Interaction rayonnement – matière et définition des facteurs radiatifs

Supposons un corps réel placé dans le vide et recevant un flux de rayonnement Φ_I en provenance d'une source. Une partie du rayonnement est réfléchi sur le corps Φ_R , une autre partie est absorbée Φ_A et une dernière partie, Φ_T , est transmise au travers le corps.

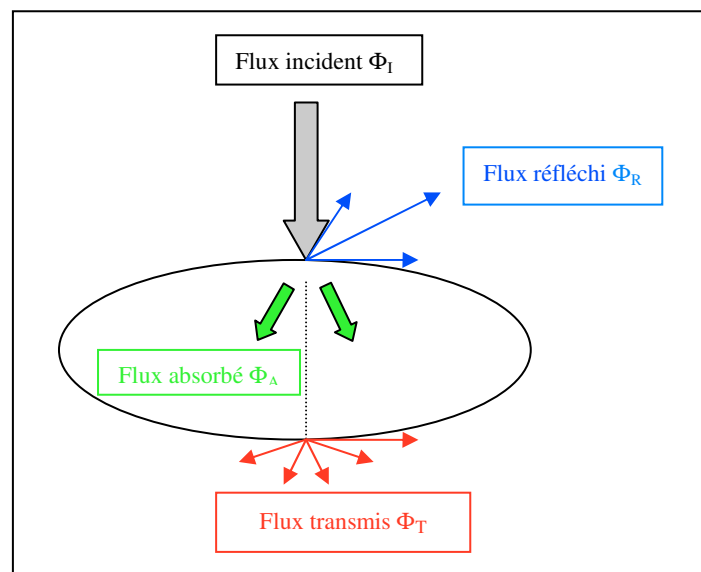


Figure 37: Illustration de l'interaction rayonnement - matière.

Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_i} + \frac{\Phi_R}{\Phi_i} + \frac{\Phi_T}{\Phi_i} = 1 \quad \text{Équation 10: Equation de conservation du flux}$$

$\Phi_R / \Phi_i = \rho$ est le facteur de réflexion ou réflectance.

$\Phi_T / \Phi_i = \tau$ est le facteur de transmission ou transmittance.

$\Phi_A / \Phi_i = \alpha$ est le facteur d'absorption ou absorptance.

$$\text{D'où } \alpha + \tau + \rho = 1$$

En absorbant le flux Φ_A , le corps s'échauffe et émet un flux Φ_E en fonction de sa température. A l'équilibre thermodynamique^{vii}, le flux émis est égale au flux absorbé.

$$\Phi_A = \Phi_E \quad \text{Équation 11: Loi de Kirchhoff}$$

Tous ces facteurs sont facilement déterminables et quantifiables avec des spectrophotomètres.

3. L'émissivité

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que, dans le cadre d'une application pour la discrétion infrarouge, le paramètre à prendre en compte était l'émissivité du matériau. Nous allons maintenant nous intéresser tout particulièrement à cette grandeur.

Les objets réels ne sont pas des corps noirs et n'absorbent donc pas la totalité du rayonnement. En conséquence, le rayonnement thermique qu'ils émettent est inférieur à celui du corps noir. L'émissivité monochromatique directionnelle d'un corps, ε , est le rapport entre la luminance monochromatique de ce corps et la luminance monochromatique du corps noir à la même température.

$$\varepsilon_{\lambda,T} = \frac{L_{\lambda,T}}{L_{\lambda,T}^o} \quad \text{Équation 12: Définition de l'émissivité}$$

L'émissivité totale hémisphérique est la double intégrale de luminance sur toute la gamme spectrale et sur le demi – hémisphère.

$$\varepsilon_T = \frac{\int_0^\infty \int_\Omega L_{\lambda,T} \cos \theta \, d\Omega \, d\lambda}{\int_0^\infty \int_\Omega L_{\lambda,T}^o \cos \theta \, d\Omega \, d\lambda} = \frac{\int_0^\infty M_{\lambda,T} d\lambda}{\int_0^\infty M_{\lambda,T}^o d\lambda} = \frac{M_T}{M_T^o} \quad \text{Équation 13: Emissivité totale hémisphérique}$$

En utilisant l'Équation 9, on en déduit :

$$M_T = \varepsilon_T \sigma T^4 \quad \text{Équation 14: Emittance totale hémisphérique pour un objet réel}$$

Bien que l'émissivité soit une grandeur intrinsèque au matériau, elle dépend fortement de son état de surface. En effet, deux paramètres sont à prendre en compte : l'état physico – chimique et la morphologie de la surface. Pour comprendre l'influence de l'état chimique de la surface, prenons, par exemple, le cas d'un métal oxydé. La mesure de l'émissivité est

^{vii} Un système est à l'équilibre thermodynamique s'il n'évolue pas, ne peut pas évoluer de manière spontanée (les variables d'état – pression, température, volume et quantité de matière – sont constantes) et n'échange aucune énergie avec son milieu (entropie nulle).

rendue délicate par la superposition d'une couche d'oxyde au dessus du métal. Dans ce cas, le facteur important est la transmittance de la couche d'oxyde, donnée par l'expression :

$$\tau = \exp\left(\frac{-4\pi\chi e}{\lambda}\right) \quad \text{Équation 15: Expression de la transmittance}$$

Où e est l'épaisseur de la couche d'oxydes, χ est l'indice d'extinction et τ est la transmittance de la couche.

Dans le cas où τ vaut 0, on mesure l'émittance de la couche d'oxyde ; dans le cas où τ vaut 1, on mesure l'emittance du métal sous – jacent.

L'autre paramètre à prendre en compte est la morphologie de surface de l'échantillon. La rugosité surfacique provoque des réflexions multiples qui augmentent l'émittance. En connaissant l'indice complexe et la forme géométrique de la surface, il est possible de calculer l'émissivité dans une direction quelconque

C. Caractérisations thermo-optiques

1. Mesure de l'émissivité

Comme nous l'avons vu précédemment, l'émission thermique d'une surface solide dépend de la température, de la longueur d'onde, mais aussi d'un facteur compris entre 0 et 1 appelé émissivité.

Pour déterminer l'émissivité, deux possibilités sont envisageables : soit une mesure directe à partir du rayonnement émis, soit une méthode indirecte en déterminant d'abord la réflectance de la surface.

i. Mesure directe à partir de l'émission de rayonnement

Cette méthode, utilisant un corps noir de référence, est l'application directe de la définition de l'émissivité d'un corps. L'émission de l'échantillon est comparée à celle du corps du noir porté à la même température.

Les mesures ont été effectuées sur le banc de mesure du Centre d'Expertise Parisien de la Délégation Générale à l'Armement situé à Arcueil. Ce banc est capable d'évaluer à la fois la luminance spectrale directionnelle entre 2,5 et 14 μ m et la luminance directionnelle intégrée

sur un domaine de longueur d'onde (bande II – entre 3.5 et 5 μ m ou bande III – entre 8 et 12 μ m).

Le facteur d'émission est ensuite déterminé à partir du rapport de luminance entre l'échantillon et le corps noir à la même température. Les mesures ont été faites par rapport à une peinture noire, dont l'émissivité a été déterminée par la méthode indirecte présentée ci – après. Le facteur d'émission de la peinture noire sera pris en compte pour déterminer le facteur d'émission réel de l'échantillon.

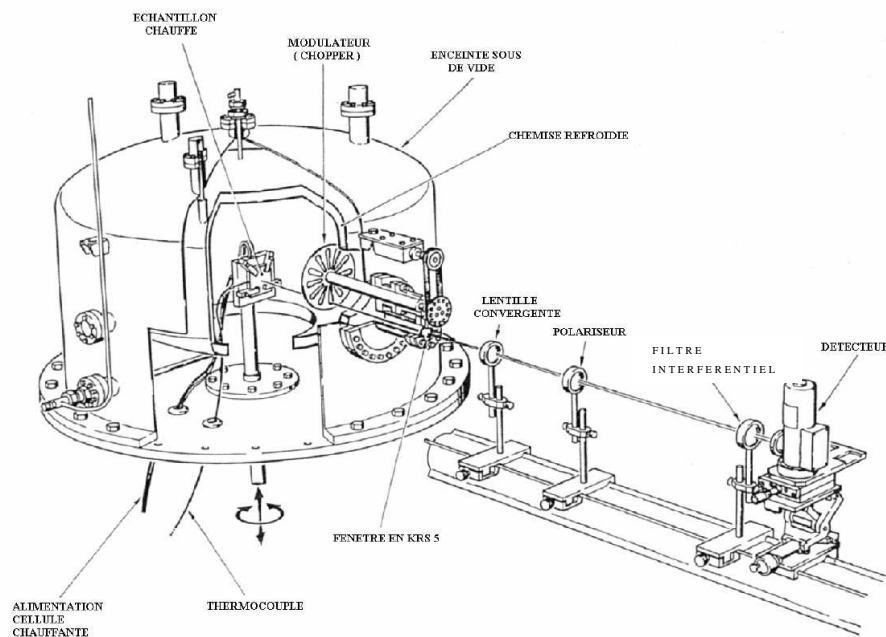


Figure 38: Schéma du banc de mesure d'émissivité spectrale directionnelle

Le banc d'émissivité permet de réaliser des mesures en bande II et bande III grâce à un système de détection constitué d'un détecteur refroidi à l'azote liquide. Le détecteur utilisé est un détecteur « sandwich » de InSb et HgCdTe traité optiquement de façon à mesurer la bande II et la bande III.

Dans le cadre d'application thermochrome, il est nécessaire d'effectuer des mesures d'émissivité au dessus et en dessous de la température de commutation de l'échantillon. Pour les mesures à basse température, la chemise double paroi est remplie d'azote liquide. L'intérieur de la chambre de mesure est recouvert de peinture noire de sorte que les réflexions multiples sont absorbées et que le rayonnement de la chemise est équivalent au rayonnement d'un corps noir à 77K. La contribution de rayonnement de la chemise à l'illumination de l'échantillon est donc très faible.

Les mesures à « haute température » sont réalisables grâce à un porte – échantillon thermo – régulé. Ce porte échantillon est également rotatif, ce qui autorise les mesures d'émissivité à angle d'incidence variable.

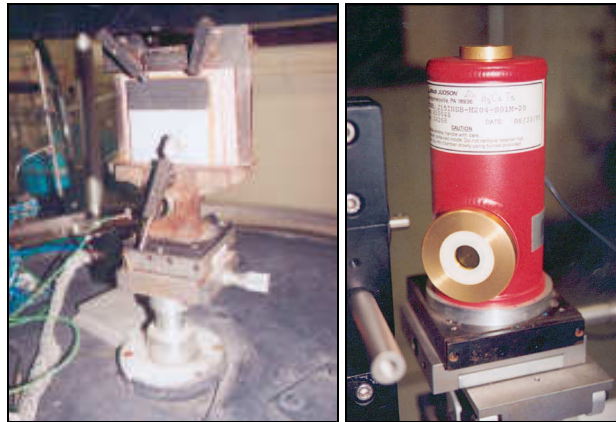


Figure 39: à gauche, le porte échantillon rotatif thermo-régulé ; à droite, le détecteur de HgCdTe

ii. Méthode indirecte de l'émissivité en utilisant la réflectance infrarouge

Pour un échantillon opaque (facteur de transmission, $\tau=0$), il est possible, en utilisant le principe de conservation du flux (équation 10) et la loi de Kirchhoff (équation 11) de calculer l'émissivité à partir de la réflectance :

$$\varepsilon=1-\rho \quad \text{Équation 16: Expression de l'émissivité à partir du facteur de réflexion}$$

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre IRTF Nicolet Magna 860 équipé d'une extension SOC 100 (Surface Optics Corporation).

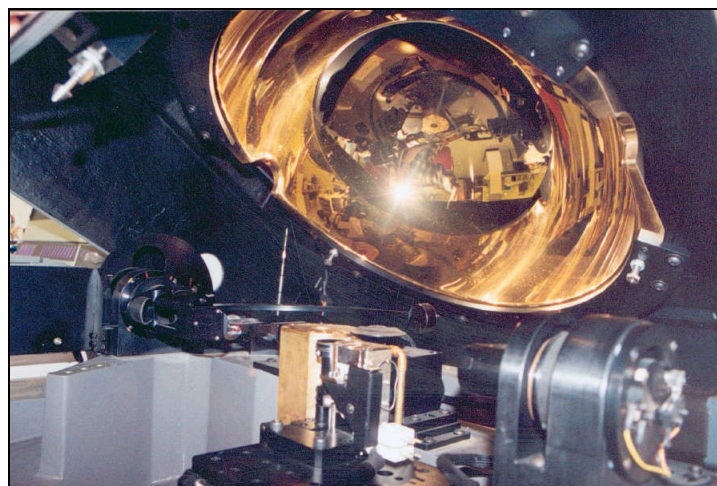


Figure 40: Vue d'ensemble de l'extension SOC 100
Miroir hémisphérique, source infrarouge, miroir mobile

Le SOC 100 est un réflectomètre directionnel hémisphérique qui permet de mesurer la réflectance et la transmittance hémisphérique directionnelle des matériaux. La réflectance hémisphérique directionnelle est définie comme le rapport entre l'énergie réfléchie par l'échantillon dans un angle solide déterminé et l'énergie incidente correspondant à une illumination hémisphérique et uniforme.

Bien que la réflectance directionnelle hémisphérique ne soit pas la grandeur mesurée par le SOC 100, elle donne une description plus intuitive de la réflectance directionnelle. La réflectance hémisphérique directionnelle est définie comme le ratio de la puissance total réfléchie dans l'hémisphère au dessus de l'échantillon et la puissance totale incidente illuminant l'échantillon dans une direction fixée. Le terme directionnel réfère à la dépendance de la direction d'illumination alors qu'hémisphérique est utilisée pour décrire l'angle solide de l'énergie réfléchie. Pour réaliser cette mesure, toute l'énergie réfléchie doit être mesurée, ce qui est difficilement réalisable techniquement. Le SOC 100 ne mesure pas la réflectance directionnelle hémisphérique mais la réflectance hémisphérique directionnelle. En s'appuyant sur le principe de retour inverse de la lumière, on peut en déduire que les deux grandeurs sont identiques mais que la méthode de mesure est différente. En effet, la conception d'un réflectomètre hémisphérique directionnel est plus aisée.

Le principe de fonctionnement repose sur l'illumination sous un angle de 2π stéradians de l'échantillon (grâce au miroir héli – ellipsoïde recouvert d'or) par une source de type corps noir. L'illumination de l'échantillon, comme précisé ci – dessus, est uniforme et hémisphérique et le rayonnement réfléchi est collecté suivant une direction d'incidence déterminée. La mesure réalisée est appelée réflexion hémisphérique directionnelle, le premier adjectif qualifie la nature de l'illumination alors que le second est relatif à la collecte du rayonnement réfléchi.

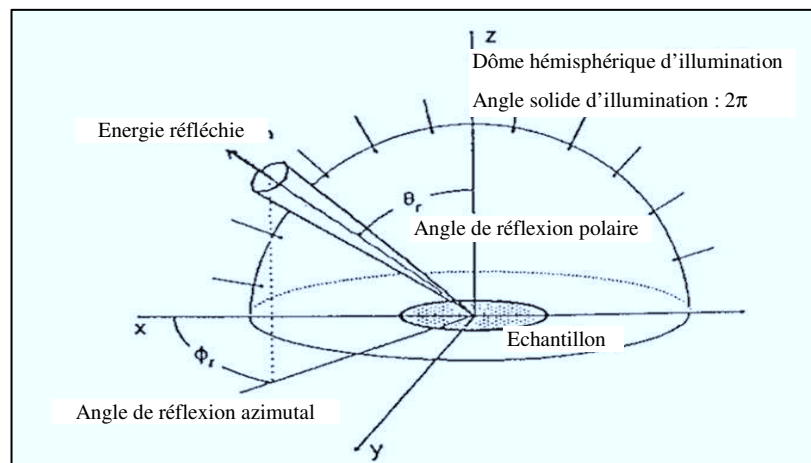


Figure 41: Réflexion hémisphérique directionnelle. Illumination de type hémisphérique et collecte de l'énergie réfléchie suivant une direction.

En pratique, l'énergie provenant de la source corps noir, localisée à un foyer du miroir héli - ellipsoïde, est collectée puis focalisée sur l'échantillon, situé à l'autre foyer de l'héli - ellipse. Dans cette configuration un dôme uniforme d'illumination est produit (grâce au miroir héli - ellipsoïde) et est dirigé vers l'échantillon. Le dôme d'illumination est réfléchi par l'échantillon dans l'hémisphère où l'énergie réfléchie en direction du miroir mobile est collectée puis dirigée vers le spectromètre à transformée de Fourier. Afin de séparer l'énergie réfléchie de l'émission rayonnée par l'échantillon, un modulateur masque la source toute les deux mesures.

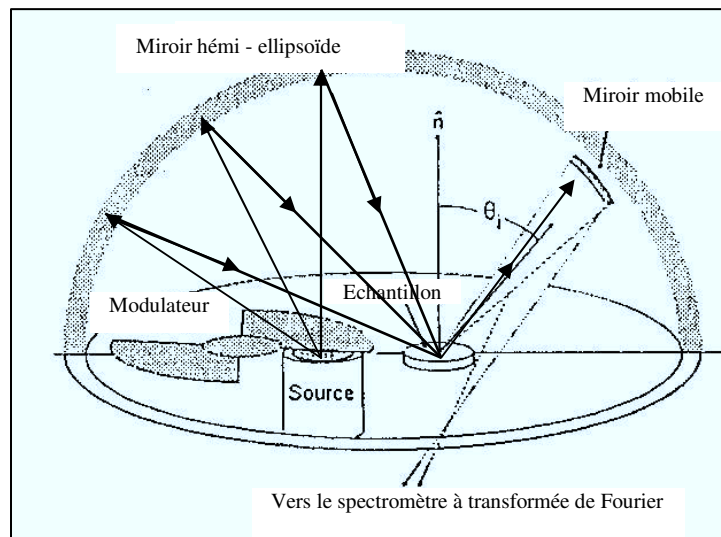


Figure 42: Schéma de mesure du SOC 100.

Cet appareil, équipé de miroir mobile, permet de travailler à angle de mesure variable. Le rayonnement réfléchi de l'échantillon est comparé au rayonnement réfléchi d'une référence d'or qui peut être, selon l'état de surface, une référence diffuse ou spéculaire. Les miroirs mobiles permettent également de déterminer les composantes diffuse et spéculaire du rayonnement réfléchi.^{viii}

Les valeurs de réflectance ont été majoritairement déterminées sous un angle de mesure de 10° et à deux températures, au dessus et en dessous de la température de commutation. Les mesures à chaud ont été réalisées grâce à l'utilisation d'une plaque

^{viii} Le rayonnement hémisphérique directionnel est composé d'une partie spéculaire et d'une partie diffuse. Chaque composante représente un angle solide différent dans lequel l'énergie est réfléchie. La région spéculaire peut être définie comme l'angle solide égal au cône d'illumination alors que la région diffuse représente la partie restante de l'hémisphère.

chauffante thermo-régulée de sorte que la température de surface soit de 100°C. Un module Peltier, refroidi par un circuit d'eau réfrigéré, a permis de mener à bien les mesures à froid. Lors des mesures à froid, la surface de l'échantillon était balayée par un gaz inerte afin de limiter tout phénomène de givre qui viendrait fausser les résultats.

2. Mesure de la transmission

Le spectromètre infrarouge en transmission utilisé pendant ce travail de thèse est un Paragon 500 de chez Perkin Elmer. Ce spectromètre est composé d'une source de radiation qui émet dans le domaine $2,5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$ ($4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$), d'un dispositif de sélection des longueurs d'onde, d'un dispositif de positionnement de l'échantillon sur le faisceau et d'un système détecteur – enregistreur. La manière d'enregistrer un spectre est la suivante : l'échantillon est illuminé simultanément avec toutes les longueurs d'onde du domaine spectral, l'ensemble des radiations transmises est détecté à travers un système complexe nommé interférogramme à partir duquel on calcule le spectre par une opération dite de transformé de Fourier.

Le principe de la spectroscopie à transformée de Fourier repose sur l'interféromètre de Michelson. Ce dernier est composé d'une source lumineuse, d'une séparatrice et de deux miroirs : l'un mobile et l'autre fixe. Le faisceau lumineux arrivant sur la séparatrice est divisé en deux rayons d'intensité égale et cohérents entre eux.

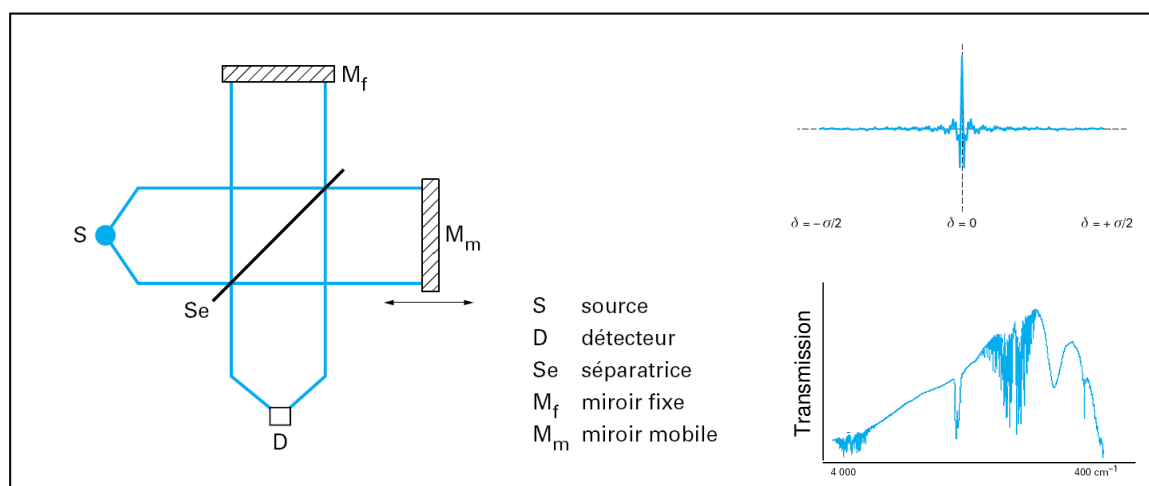


Figure 43 : Interféromètre de Michelson. Interférogramme et spectre en transmission.

Le faisceau sortant de l'interférogramme de Michelson correspond à la recombinaison des deux faisceaux issus de chaque miroir. Il est donc fonction de la position de chaque

miroir. Ainsi, le déplacement d'un miroir conduit à une modification du chemin optique, qui se traduit par une variation de l'intensité en fonction de la position du miroir (interférogramme).

Dans ce travail de thèse, des mesures infrarouge en transmission en température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat de chez Eurolabo permet de réaliser des mesures en température dans une gamme de -175°C à $+175^{\circ}\text{C}$ sous vide. A basse température, le cryostat est refroidi à l'azote liquide.

3. Thermographie infrarouge

En général, la thermographie désigne toute technique de représentation spatiale et/ou temporelle des rayonnements thermique d'une scène considérée.

L'agitation des molécules de la matière se traduit par l'émission d'un flux de rayonnement électromagnétique fonction de la température de la matière, c'est le rayonnement thermique.

Le rayonnement thermique couvre approximativement la gamme de 0.1 à $1\,000\mu\text{m}$. La thermographie infrarouge classique va de 2 à $14\mu\text{m}$.

La caméra de mesure est étalonnée sur une source de référence de température, parfaitement caractérisée et dont le comportement radiatif est très proche du corps noir. L'étalon est placé à courte distance devant la caméra. L'étalonnage se fait dans des conditions contrôlées (température et hygrométrie). La validité de l'étalonnage de la caméra dépend de l'absence de dérive de la caméra et de la qualité de la source de référence.

L'étalonnage établit la relation de correspondance entre la tension V fournie par l'appareil et la température T du corps noir qu'observe avec cet appareil : $V([\text{config}]) = f(T)$. La situation d'étalonnage constitue la situation de référence à laquelle les situations de mesure sont ensuite rapportées.

Une caméra thermique est un appareil de mesure d'un flux de rayonnement pouvant être à balayage spatial ou matriciel. La caméra mesure une valeur radiométrique $V_m = V_0 = V(T_0)$ ou V est la fonction d'étalonnage. On en déduit T_0 la température de l'objet.

Les caméras infrarouges détectent le rayonnement infrarouge. L'émission traverse la lentille de la caméra infrarouge et est focalisée sur un capteur. Ces détecteurs transforment le rayonnement capté en signal électrique. Celui-ci est alors converti par l'électronique en une image visible qui peut être projetée sur un écran : le thermogramme.

L'optique d'une caméra infrarouge est conçue de manière semblable à celle d'une caméra fonctionnant dans le visible. Cependant les verres utilisés dans les caméras standards (Silice) ne peuvent être employés dans les caméras infrarouge en raison de leur absorption dans ce domaine spectral. C'est pourquoi, les lentilles des caméra thermique sont, dans la plupart des cas, fabriquées en germanium.

L'énergie infrarouge (A) en provenance d'un objet est focalisée par l'optique (B) sur un détecteur infrarouge (C). Le détecteur transmet les informations à l'électronique (D) du capteur pour le traitement de l'image. L'électronique traduit les données en provenance du détecteur en une image (E) qui peut être visualisée dans le viseur ou sur un moniteur vidéo standard.

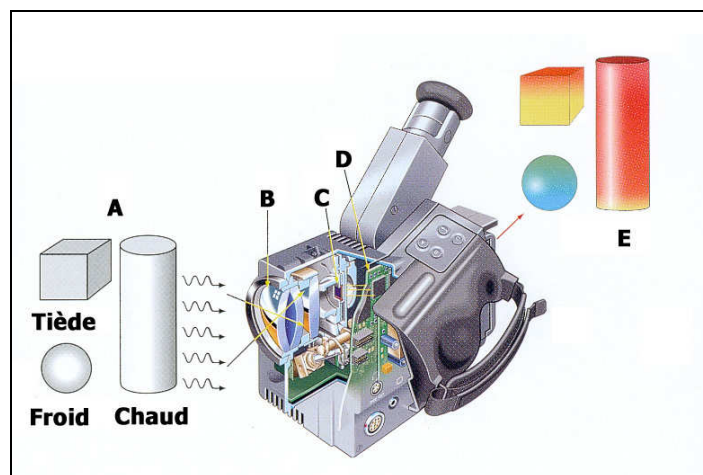


Figure 44 : Illustration de la caméra thermique infrarouge.

Les mesures en caméra thermique infrarouge ont été réalisées au Centre d'Expertise Parisien de la Délégation Générale à l'Armement situé à Arcueil. Deux caméras ont été mises à disposition pour la réalisation des mesures. Une caméra fonctionnant en bande II entre 3,5 et 5 μ m et une caméra bande III mesurant entre 8 et 12 μ m. L'effet thermo-optique des nickelates de terre – rare a été, durant ce travail de thèse, observé dans la gamme 8 – 12 μ m.

La camera Bande III est de marque Cedip Infrared Systems (modèle JADE UC LW). Les spécificités de la caméra sont les suivantes : Format de l'image 384 * 272, fréquence de trame 50Hz. Le détecteur utilisé fonctionne dans la bande spectrale est de 8 – 12 μ m \pm 0.25, la distance focale de la lentille est de 24.31 mm \pm 0.50, l'ouverture relative de l'objectif, correspondant au rapport entre la distance focale et le diamètre du diaphragme est de f/1 soit 25 mm. Le type de détecteur utilisé est un microbolomètre résistif. Un microbolomètre est un élément sensible constitué de silicium amorphe. Le microbolomètre est chauffé lors de son exposition au rayonnement infrarouge, cette variation de température induit une

modification de résistivité électrique du système. La résistivité évolue selon la loi d'Arrhénius. $R(T) = R_0 e^{\Delta E/kT}$. La résolution thermique (qui représente la différence de température équivalente au bruit) est 51.17mK pour une température de 25°C

III – Caractérisations structurales de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sous forme de poudres et de céramique

Le chapitre III est consacré aux caractérisations structurales des échantillons. La première partie détaille les nickelates de terre – rare sous forme de poudres en s’intéressant plus particulièrement à l’optimisation des conditions de synthèse. La seconde partie s’intéressera à un échantillon céramique de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ qui servira de référence pour les mesures thermo – optiques.

A. Synthèse des nickelates de terre - rare

1. Bref historique concernant la synthèse

Les méthodes de synthèse des nickelates de terre – rare se divisent en trois groupes. Tout d’abord, les processus de synthèse dérivée de la méthode céramique. Historiquement, les nickelates de terre – rare ont été préparés pour la première fois par une variante de cette technique. La synthèse de Demazeau et al.⁴⁵ consistait à utiliser, en milieu étanche, un mélange d’oxydes (R_2O_3 , NiO) et de $KClO_3$. La décomposition en température et sous pression du $KClO_3$ permettait de créer des conditions de température et de pression d’oxygène élevées nécessaires à la stabilisation du nickel dans son état d’oxydation 3^+ . Plus tard, en 2000, Alonso et al.⁴⁷ remplacèrent le $KClO_3$ par du $KClO_4$, réduisant ainsi les conditions de température et de pression nécessaires à la décomposition. Une alternative à la production in situ de pression d’oxygène et de réaliser des recuits post – synthèse sous pression d’oxygène⁴⁸. Ces recuits, couramment utilisés dans la méthode céramique, ont été utilisés pour la première fois par Lacorre et al.⁵⁴ Dans l’objectif de diminuer les conditions drastiques employées par Demazeau et al., Lacorre et al. ont étudié d’améliorer la réactivité des précurseurs. La synthèse développée par Lacorre et al. consiste à dissoudre les cations métalliques dans de l’acide nitrique afin de former des nitrates métalliques amorphes. Après évaporation de l’eau, la poudre est recuite à $1000^\circ C$ sous une pression d’oxygène de 200 bars. Quelques travaux ont cherché à diminuer les conditions du traitement post – synthèse^{53,58} mais les composés recuits sous des conditions plus faibles étaient déficitaires en oxygène. L’idée de travailler avec un mélange amorphe a été approfondie, notamment dans les méthodes adaptées de Pechini⁶⁰. Ces méthodes sont les plus employées dans la littérature^{52, 53, 62}. Ces synthèses reposent sur deux propriétés des acides alpha – hydroxylés tels que l’acide citrique ou acide éthylène diamine tetra acétique (EDTA). La première est la capacité de ces acides à former des chélates avec des ions métalliques, la seconde propriété est la possibilité de polymérisation de ces chélates par polyesterification grâce à l’ajout d’alcool polyhydroxylé tel que l’éthylèneglycol. En pratique, les cations sont dispersés dans un mélange d’acide citrique et d’éthylène glycol. Le chauffage de ce mélange conduit par polyesterification à la formation d’un réseau tridimensionnel. Après calcination de ce gel, une poudre avec une

haute homogénéité chimique et de taille de particules petite est obtenue. Une autre méthode dérive de la méthode Pechini, la synthèse par voie citrate^{67, 73}. Cette synthèse utilise seulement la propriété de complexation des cations métallique par l'acide citrique ou l'EDTA. La solution agent chélatant – ions métallique formée est ensuite décomposée en température. Ensuite, la poudre peut être soit recuite sous des conditions très oxydantes ou sous un bar d'oxygène. Les composés recuits sous un bar d'oxygène sont déficitaires en oxygène⁷³.

Le troisième groupe de méthodes de synthèse des nickelates de terre – rare regroupe les processus utilisant des hydroxydes. Cette méthode a été décrite la première fois par Garcia et al.⁷⁶. Ils ont synthétisé un précurseur hydroxyde de nickel (NiO(OH)) présentant un degré d'oxydation 3+. Ensuite, un mélange constitué de NiO(OH) et de $\text{R(NO}_3)_2$ est calciné à 650°C sous une atmosphère d'oxygène. Les composés synthétisés présente des traces d'oxyde de nickel et de terre – rare.

Une autre méthode utilisant des hydroxydes est très employée dans la littérature⁷⁷, il s'agit de la co – précipitation d'hydroxyde. Cette synthèse consiste à préparer des hydroxydes de R(OH)_3 et de Ni(OH)_2 qui précipitent. La méthode développée par Hayward et al.⁷⁷ consiste à former un précipité d'hydroxydes de Ni(OH)_2 et R(OH)_3 par addition de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ dans un mélange constitué de nitrate métalliques. La poudre obtenue est ensuite séchée puis recuite. Escote et al.⁵² ont ajouté à cette méthode une réaction d'oxydo-réduction, permettant d'obtenir du Ni^{3+} . Leur méthode consiste à former un chlorure de cation métallique, puis par ajout d'une solution d'hypochlorite de sodium NaClO , la réaction d'oxydo – réduction, entre les ions ClO^- et Ni^{2+} , se produit, conduisant à la formation de Ni^{3+} . L'ajout de soude Na(OH) permet alors de former un précipité d'hydroxydes Ni(OH)_3 et de R(OH)_2 . Les composés synthétisés par cette méthode présentent souvent des inhomogénéités chimiques dues à des différences de comportement de cations métalliques vis-à-vis de la réaction de précipitation.

Le Tableau 1: Différentes méthodes de synthèse des nickelates de terre - rare

Composés	Premier Auteur + Année	Précurseurs	Type de synthèse	Recuit	Commentaires	Réf
RNiO ₃ (R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	Demazeau et al. 1971	KClO ₃ , NiO, R ₂ O ₃	Méthode Céramique (mélange de différents oxydes puis différents traitements thermiques)	60kbars, 950°C, décomposition du KClO ₃	La quantité de poudre formée est insuffisante	45,46
RNiO ₃ (R= Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	Alonso et al. 2000	KClO ₄ , R ₂ O ₃ , NiO		20kbars, 900°C décomposition du KClO ₄ .	Présence d'impuretés ou de précurseurs	47
Sm _{1-x} Nd _x NiO ₃	Frاند et al. 1995	NiO, R ₂ O ₃		1000°C, 200 bars d'O ₂		48, 49, 50, 51
RNiO ₃ (R = Pr, Nd, Sm)	Escote et al. 2000	NiO, Nd ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , Sm ₂ O ₃		1000°C, >70 bars d'O ₂		52
NdNiO ₃	Vassiliou et al. 1989	Nd(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,	Méthode Nitrate (formation de nitrates métalliques, mise en solution dans de l'eau puis évaporation)	650°C, 1 bar d'O ₂	Composés déficitaires en oxygène	53
PrNiO ₃ , NdNiO ₃ , SmNiO ₃	Lacorre et al. 1991	Nd(NO ₃) ₃ , Sm(NO ₃) ₃ , Pr(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,		1000°C, 150 – 200 bars d'O ₂	Pur	54, 55, 56, 57
NdNiO _{3-δ} , SmNiO _{3-δ}	Nikulin et al. 2004	Nd(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , Sm(NO ₃) ₃		1000°C, 50 - 70 bars d'O ₂	Composés déficitaires en oxygène	58, 59
NdNiO ₃	Vassiliou et al. 1989	Nd(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,	Méthode dérivée de Pechini ⁶⁰ (Formation de chélate acide citrique – ion métallique, formation d'un gel par polyestérification entre l' éthylène glycol et l' acide citrique)	650°C, 1 bar d'O ₂	Composé déficitaire en oxygène	61, 53
SmNi _{1-x} Co _x O ₃	Perez – Cacho et al. 1999	R(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,		1000°C, 200 bars d'O ₂	Pur	62, 63
RNiO ₃ (R = Pr, Nd, Sm)	Escote et al. 2000	R(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,		1000°C, >70 bars d'O ₂	Présence de précurseurs	52
NdNiO ₃	Alonso et al. 1995	Nd ₂ O ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,	Méthode Citrate (Dissolution des nitrate dans de l'acide citrique puis décomposition de la solution par traitement thermique)	1000°C, 200 bars d'O ₂	Présence de NiO	64,65,66, 67,68,69 70,71,72
NdNiO _{3-δ}	Tiwari et al. 1999	Nd ₂ O ₃ , Ni(NO ₃) ₂ ,		800°C, 1bar d'O ₂	Non – stoechiométrie en oxygène	73,74
Nd _{1-x} A _x NiO _{3-y} (A= Sr, Mg, Ca, Ba)	Fujihara et al. 1996	Nd(CH ₃ COOH), Ni / A(CH ₃ COO) ₂	Méthode dérivée de la méthode citrate Acétate + ajout d'EDTA	700°C, 1bar d'O ₂	Non – stoechiométrie en oxygène	75
NdNiO ₃	Garcia et al. 1992	NiO(OH) Nd ₂ O ₃ , HNO ₃	Méthode Hydroxyde (Mélange d'un précurseur hydroxyde NiO(OH), d.o(Ni)=3 ⁺ avec Nd(NO ₃) ₃ puis traitements thermique)	650°C, 1bar d'O ₂	Présence d'impuretés	76
RNiO ₃ (R = Pr, Nd, Sm)	Escote et al. 2000	R ₂ O ₃ , NiCO ₃ , NaClO, NaOH, HCl	Co – précipitation d'hydroxyde (détaillée dans la partie 3 de ce chapitre)	1000°C, >70 bars d'O ₂	Mauvaise homogénéité de la poudre	52
NdNiO ₃	Hayward et al. 2003	Nd(NO ₃) ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , (CH ₃) ₄ NOH	Formation d'hydroxydes puis Co – précipitation avec le (CH ₃) ₄ NOH	4 recuits de 600 à 750°C ; 1 bar d'O ₂	Composé déficitaire en oxygène	77

Tableau 1: Différentes méthodes de synthèse des nickelates de terre - rare

2. Description du processus de synthèse utilisée dans ce travail de thèse

Les échantillons de ce travail de thèse ont été synthétisés suivant le procédé citrate assistée par un gel de polyacrylamide. Cette synthèse s'appuie sur les travaux d'A. Douy⁷⁸ et est largement utilisée au laboratoire LEMA pour la synthèse d'oxydes^{79,80}. La première étape de cette synthèse consiste à dissoudre les oxydes de terre – rare et de nickel dans de l'acide nitrique. La solution de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ^{ix} est préparée à partir de Sm_2O_3 99,99% (Sigma – Aldrich), la solution de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ est préparée à partir de Nd_2O_3 à 99,99% (Sigma – Aldrich) et la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a été préparée soit à partir de billes sphérique de nickel ou à partir d'oxyde de nickel 99,99% (Sigma Aldrich). Les différentes solutions de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sont mélangées en proportions stœchiométriques. L'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, fabricant, hydratation) est ajouté en même quantité molaire que les ions en solution, un excès d'acide citrique peut être ajouté à la solution pour garantir la complexation de tous les ions. Les cations, complexés par l'acide citrique, forment une solution aqueuse stable. La deuxième étape consiste à gélifier la solution par la formation d'un réseau tridimensionnel d'acrylamide. A 80°C, des monomères hydrosolubles : l'acrylamide $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$ et le N-N-méthylène-bis-acrylamide $(\text{CH}_2 = \text{CHCONH})_2\text{CH}_2$ sont ajoutés en quantités nécessaires à la formation du gel. Ces quantités se calculent par rapport à la masse de la solution : 6% d'acrylamide et 0,6% de N-N-méthylène-bis-acrylamide. Ce dernier monomère, bifonctionnel, assure la réticulation du système et la formation du réseau tridimensionnel. Dans certains cas, la formation du réseau peut être influencé par le pH de la solution, nécessitant alors un ajustement par ajout, par exemple, d'ammoniaque. Pour les nickelates de terre – rare, l'ajustement n'est pas nécessaire car le gel se forme à $\text{pH} \leq 7$. Le gel est ensuite calciné pour éliminer les composés organiques. Le cycle de calcination présente deux paliers en température : un premier palier de 2 heures à 350°C et un deuxième palier à 650°C pendant 5 heures. L'avantage principal de ce type de synthèse est de maintenir la même stœchiométrie entre le mélange amorphe et le gel calciné.

^{ix} Les oxydes Sm_2O_3 et Nd_2O_3 sont déshydratés une nuit à 900°C avant la mise en solution dans l'acide nitrique. La concentration des solutions de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ est de 0,5mol/kg.

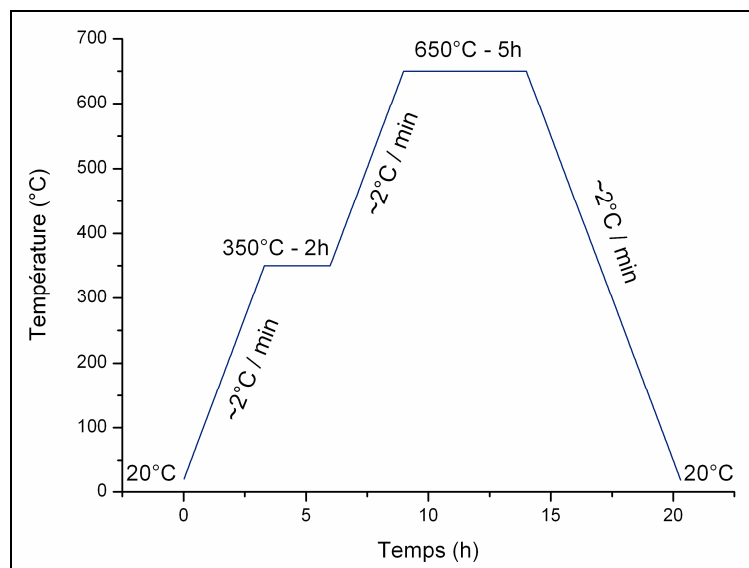


Figure 45: Schéma du cycle de calcination des gels

3. Cycle de calcination et nécessité du recuit sous pression d'oxygène

A l'issue de ce traitement thermique qui a entraîné la décomposition des composés organiques, on réalise un cliché de diffraction des rayons X. La poudre obtenue (Figure 46) est constituée d'un mélange mal cristallisé des oxydes précurseurs (Nd_2O_3 , Sm_2O_3 et NiO). Afin d'avoir une meilleure réactivité du mélange pendant la phase de synthèse sous oxygène, l'idéal serait de former un mélange amorphe dont la cristallisation en la phase voulue serait plus facile.

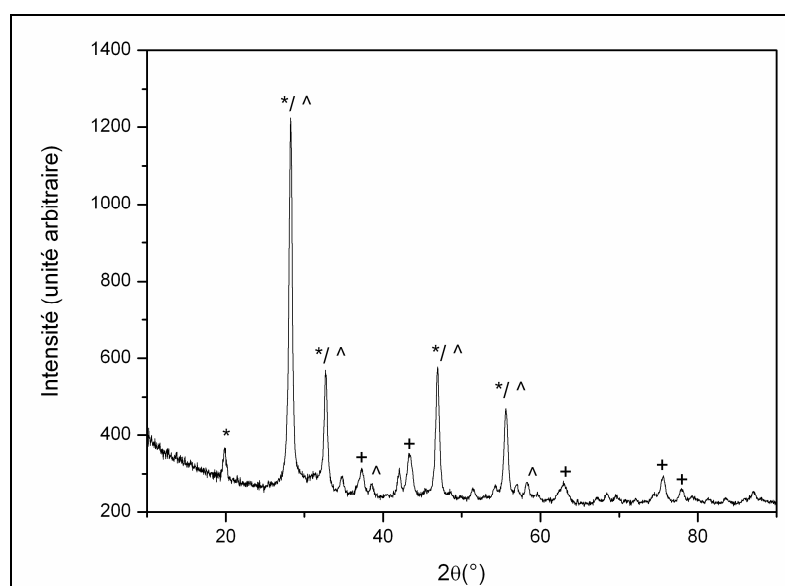


Figure 46: Clichés de diffraction des rayons X du gel calciné puis recuit à 650°C pendant 5h. (*) /(^) correspond aux pics identifiés comme appartenant respectivement à Sm_2O_3 (I a -3) et à Nd_2O_3 (Ia-3) et (+) correspond au NiO (R-3m)

La structure pérovskite n'est pas obtenue à la suite de recuits sous pression atmosphérique. Il est nécessaire de réaliser des recuits sous oxygène. Un lot a été recuit à 790°C 120h sous un flux d'oxygène. Le cliché de diffraction des rayons X est présenté à la figure 47

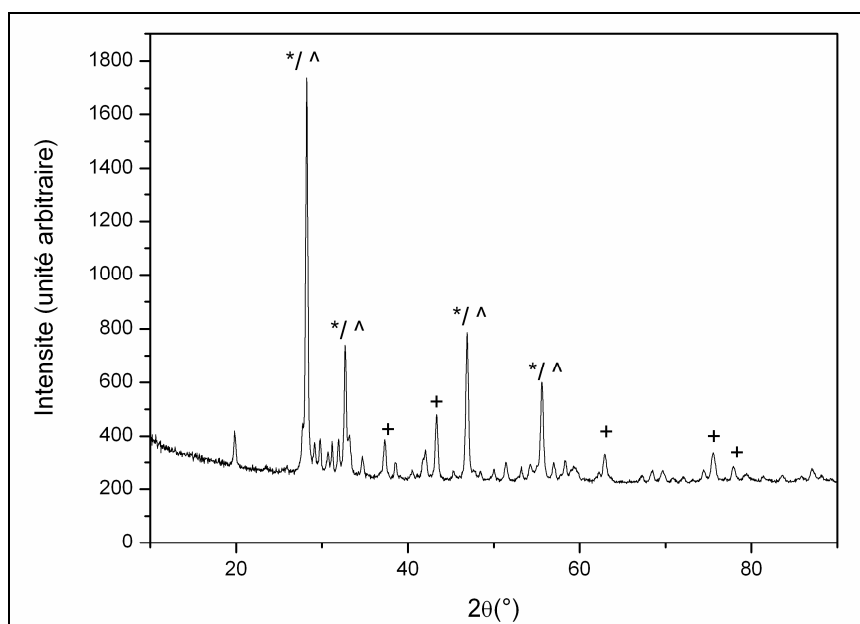


Figure 48: Clichés de diffraction des rayons X du gel calciné puis recuit à 700°C pendant 12h. (*) /(^) correspond aux pics identifiés comme appartenant respectivement à Sm_2O_3 (I a -3) et à Nd_2O_3 (Ia-3) et (+) correspond au NiO (R-3m).

Le cliché de diffraction après un recuit de 120 heures sous flux d'oxygène à 700°C présente des similitudes importantes avec la figure 49. Les pics apparaissant à $2\theta = 30^\circ$ sont également présents sur les clichés de diffraction des rayons des oxydes de terre – rare hydratés. On peut donc les attribuer à une hydratation du mélange après le recuit. Après ce recuit sous flux d'oxygène, la phase pérovskite n'est pas formée d'où la nécessité de réaliser un recuit sous pression d'oxygène.

Cependant, dans un travail préliminaire⁸¹, un recuit dans les mêmes conditions avait permis de synthétiser $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ dans une structure pérovskite.

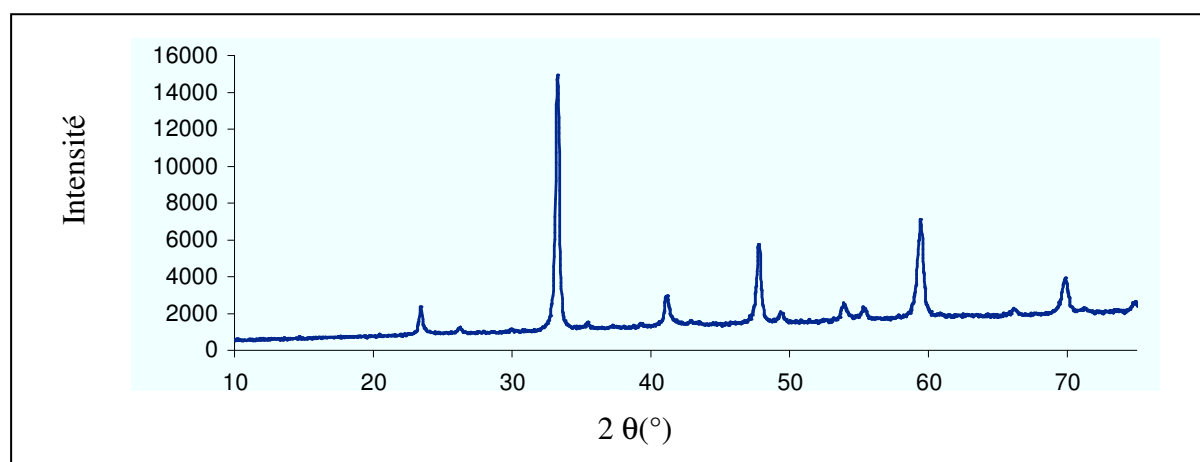


Figure 50: Spectre de diffraction des rayons X de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ cristallisant dans une structure pérovskite⁸¹

Cette différence de cristallisation vient de la composition du matériau. En effet, NdNiO_3 présente une structure peu distordue et nécessite, par conséquent, un apport en pression oxygène moins important que les composés à base de samarium.

4. Optimisation des conditions de recuit sous pression

Dans un premier temps, l'optimisation des conditions de recuit a été entreprise. Pour cela, nous avons réalisé quatre types de recuits. Le tableau 1 résume pour chaque échantillon les conditions de recuit.

Type de recuit	Pression d'oxygène	Température	Durée
A	175 bars	790°C	12h
B	20 bars	790°C	12h
C	175 bars	600°C	12h
D	20 bars	600°C	12h

Tableau 2: Récapitulatif des différents types de recuits

Les différents recuits ont été réalisés sur des poudres provenant du même gel calciné.

B. Caractérisations structurales des poudres de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$

1. Diffractions des rayons X

Un cliché de diffraction des rayons X a été réalisé sur les poudres recuites suivant les différents cycles thermiques présentés précédemment. La Figure 51 présente ces clichés. Pour rappel, le cliché de diffraction des rayons X de la poudre calcinée sous air est représenté sur la même figure.

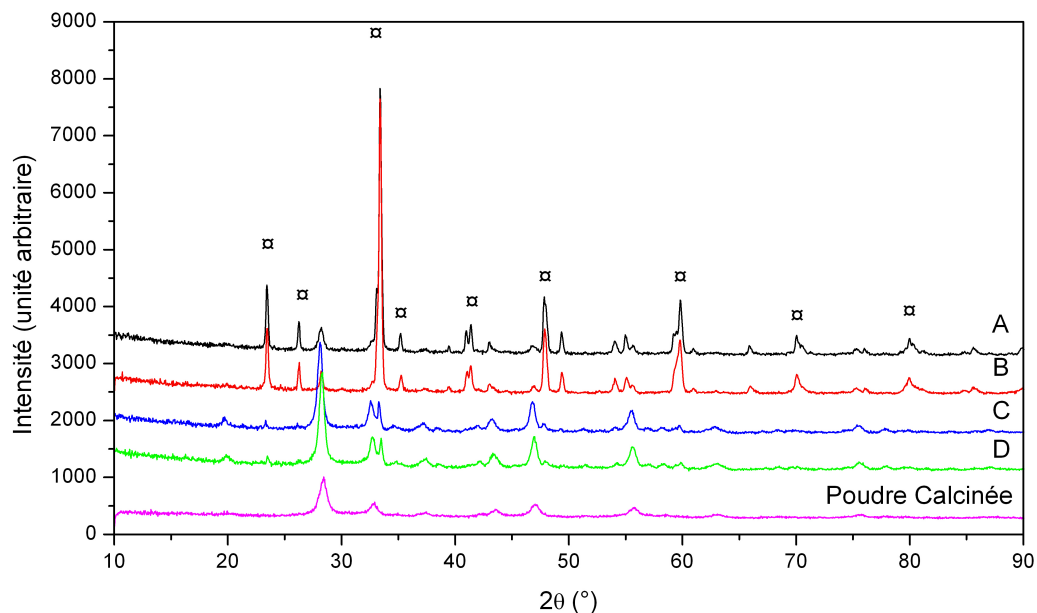


Figure 51: Clichés de diffraction des rayons X de poudres en fonction de différents types de recuits. (□) correspondent aux pics caractéristiques de la phase pérovskite de groupe d'espace Pbnm.

Pour les recuits à 600°C (pression de 20 bars ou 175 bars), on remarque une augmentation de l'intensité des pics, caractéristique d'une augmentation de la cristallinité de la poudre issue de la poudre calcinée signifiant que la structure dérivée de la pérovskite n'est pas formée et que les phases initiales sont renforcées.

Pour les poudres recuites à 790°C (pression 20 bars ou 175 bars), on observe l'apparition de nouveaux pics par rapport au gel calciné. Ces pics ont été identifiés comme correspondants à la synthèse d'une structure dérivée de pérovskite et de groupe d'espace

Pb_{nm}. Les clichés des poudres recuites à 790°C présentent également quelques pics de faible intensité, présents auparavant dans le gel calciné. Ceci signifie, qu'après ces premiers recuits, l'échantillon synthétisé est multiphasique. A l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus^x, il est possible de déterminer le pourcentage de phase dérivée de la pérovskite. L'échantillon recuit sous une pression de 175 bars comporte 93,3% de phase dérivée de la pérovskite alors que celui recuit sous 20 bars en comporte 90,3%. Les impuretés ont été identifiées comme étant un mélange d'oxydes (Sm₂O₃, NiO, Nd₂O₃).

Dans le but d'avoir un échantillon monophasique, nous avons entrepris de réaliser un second recuit de 12 heures. Les clichés de diffraction des poudres après le second recuit sont présentés à la figure 5.

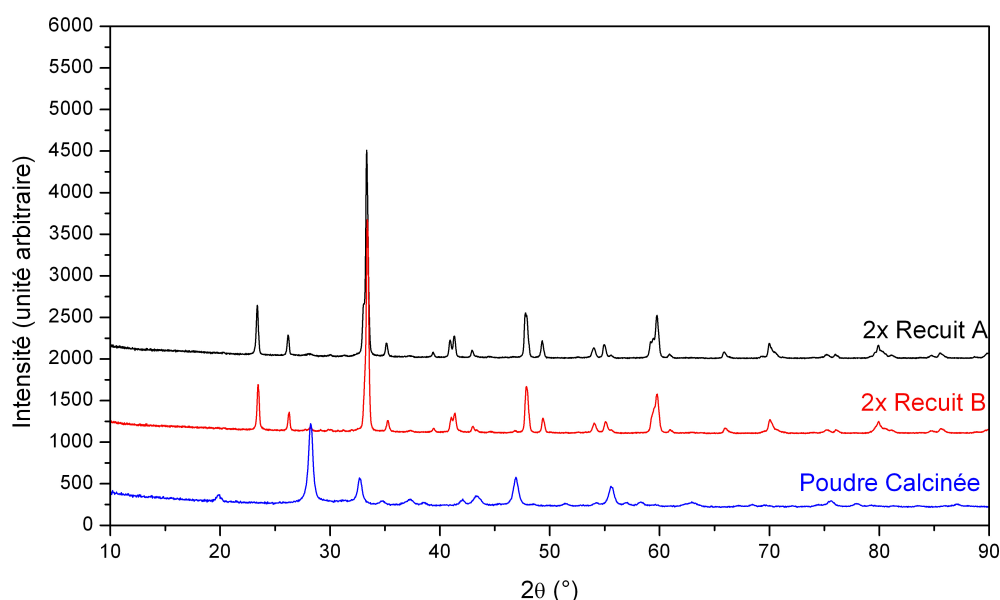


Figure 52: Clichés de diffraction des rayons X des poudres recuites deux fois sous (790°C, 175 bars d'oxygène) et sous (790°C, 20 bars d'oxygène). Le cliché de diffraction des rayons X de la poudre calcinée à été mis pour rappel.

Les clichés de diffraction des rayons X des poudres recuites deux fois montrent la synthèse d'échantillons monophasiques pour les deux types de recuit. Les pics présents dans le gel calciné ont disparu, ce qui signifie que tous les précurseurs ont réagit afin de former une unique phase dérivée de la pérovskite.

Les paramètres de maille de ces deux échantillons ont été affinés par la méthode Rietveld en utilisant les logiciels X'Pert High Score Plus et FullProf. La diffraction des rayons X nous a servi à contrôler la qualité des échantillons. A cause de la configuration

^x Ce logiciel nous a été prêté par le Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Le Mans.

« fente variable » de notre diffractomètre, la position atomique des atomes n'a pas été affinée. Les affinements nous ont permis d'extraire les paramètres de maille. Le modèle utilisé pour les affinements est issu de la publication de Lacorre et al.⁵⁴ en utilisant le même site cristallographique pour les atomes de samarium et de néodyme.

Composition Type de recuit	Structure	Groupe d'Espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Nd _{0,3} Sm _{0,7} NiO ₃ T=790°C, PO ₂ = 175 b	Orthorhombique	P bnm	5,3441 ± 0.307.10 ⁻³	5,4136 ± 0.336.10 ⁻³	7,5779 ± 0.501.10 ⁻³	219,23
Nd _{0,3} Sm _{0,7} NiO ₃ T=790°C, PO ₂ = 20 b	Orthorhombique	P bnm	5,3502 ± 0.386.10 ⁻³	5,4071 ± 0.413.10 ⁻³	7,5822 ± 0.615.10 ⁻³	219,34
Nd _{0,35} Sm _{0,75} NiO _{2,93} Ref : ⁵⁸	Orthorhombique	Pbnm	5.340	5.417	5.577	219.2
Nd _{0,35} Sm _{0,75} NiO ₃ Ref : ⁴⁸	Orthorhombique	Pbnm	5,352	5,423	7,59	220,4

Tableau 3: Liste des échantillons étudiés, le type de recuit, leurs structures cristallographiques, leur groupe d'espace, leurs paramètres de maille et le volume de la maille élémentaire, comparaison avec la littérature.

Les paramètres de maille des deux échantillons sont égaux aux écarts types près. Les valeurs trouvées pour les paramètres de maille sont en accord avec ceux de la littérature pour une composition similaire.

2. Mesure du taux d'oxygène dans les échantillons synthétisés

Comme nous l'avons vu précédemment, la stabilisation du nickel dans son état d'oxydation 3+ est très délicate. Cette condition, nécessaire pour stabiliser la structure Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃, conditionne le taux d'oxygène dans la structure. L'analyse thermogravimétrique, détaillée dans le chapitre II, permet de quantifier le taux d'oxygène dans la structure. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère réductrice.

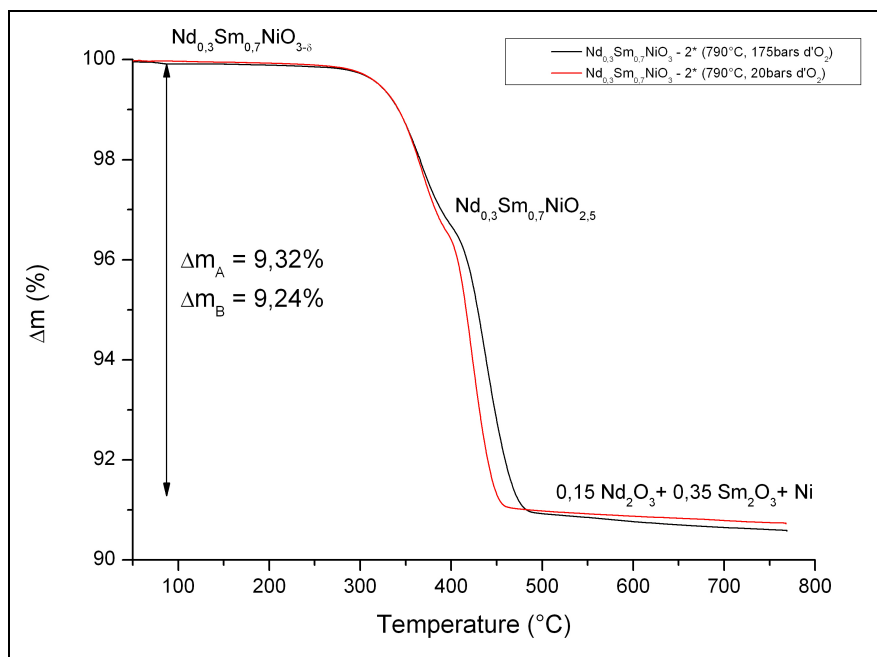


Figure 53: Courbes d'analyse thermogravimétrique pour deux échantillons monophasiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ synthétisés sous 175 bars et 20 bars d'oxygène

L'allure de ces deux courbes est semblable (Figure 53) bien que la cinétique de décomposition soit légèrement différente. On observe aux environs de 350°C la première décomposition du matériaux en $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_{2,5}$. A 500°C, la décomposition est complète, les résidus de la décomposition sont Nd_2O_3 , Sm_2O_3 et Ni. A partir de ces courbes et en utilisant les équations – bilan de la décomposition des nickelates (chapitre précédent), il est possible de connaître le taux d'oxygène dans le matériau. Le Tableau 4 résume les différents résultats.

Type de recuit	Δm (%)	δ	Composition recalculée
$Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$ 2 x (790°C, 175 bars d'O ₂)	9,32%	0,02	$Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_{2,98}$
$Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$ 2 x (790°C, 20 bars d'O ₂)	9,24%	0,03	$Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_{2,97}$
$NdNiO_3$ 800°C, 1 bar d'O ₂ Ref : ⁷³	Non donné	0,08	$NdNiO_{2,92}$
$NdNiO_3 / SmNiO_3 / Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ 900°C – 50/ 70 bars d'O ₂ Ref : ^{58,59}	Non donné	0,29 – 0,06	$NdNiO_{3-\delta} SmNiO_{3-\delta}$ $Nd_{1-x}Sm_xNiO_{3-\delta}$
$NdNiO_3$ 700°C – 1 bar d'O ₂ Ref : ⁷⁵	Non donné	0,25	$NdNiO_{2,75}$

Tableau 4: Composition en oxygène dans les composés synthétisés à 20 bars et à 175 bars.

Le taux d'oxygène dans les deux échantillons est égal en tenant en compte l'erreur expérimentale. Les compositions déduites par calcul tendent vers la composition idéale de $Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO_3$. Une comparaison rapide permet de conclure à une meilleure oxydation de nos échantillons par rapport aux résultats publiés dans la littérature. L'échantillon recuit sous 20 bars présente un taux d'oxygène supérieur à certains des composés recuits sous 50/70 bars. Le type de précurseurs utilisés ainsi que la méthode de synthèse peuvent expliquer une meilleure oxydation des échantillons préparés dans ce travail de thèse.

3. Microscopie électronique à balayage

Deux études ont été réalisées au microscope électronique à balayage. La première traite de l'influence des différents recuits sur la morphologie des poudres, la seconde se consacre à l'influence du nombre de recuit sur les poudres.

i. Première étude en fonction du type de recuit (Figure 54)

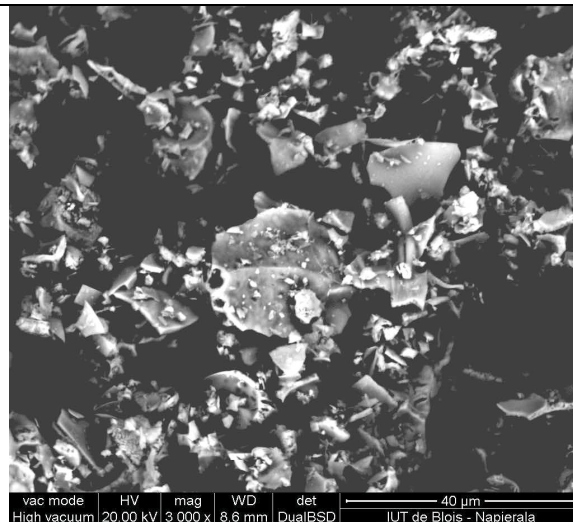
Quatre types de recuit (Tableau 2: Récapitulatif des différents types de recuits) ont été réalisés sur des lots du poudre provenant de la même poudre calcinée.

Tous les échantillons présentent une granulométrie inhomogène et on observe la formation d'agrégats. Les observations réalisées par microscopie à balayage permettent de grouper les échantillons suivant la morphologie des grains. Les composés recuits à 790°C

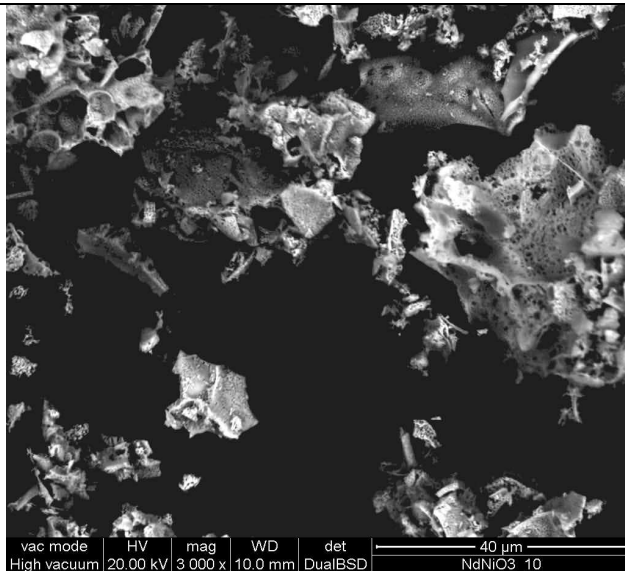
présentent une morphologie comparable entre eux, les grains présentent une microporosité. Cette microporosité peut être attribuée au frittage de petites particules de l'ordre de $1\mu\text{m}$ formant des amas. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés par M.T Escote et al.⁵² qui présentent une image MEB de poudre synthétisée par méthode Pechini dont la taille de grain est de l'ordre du micron. Les échantillons recuits à 600°C , ont une morphologie semblable à la poudre calcinée : les grains ne présentent pas de microporosité.

ii. Seconde étude : Influence du nombre de recuit (Figure 55)

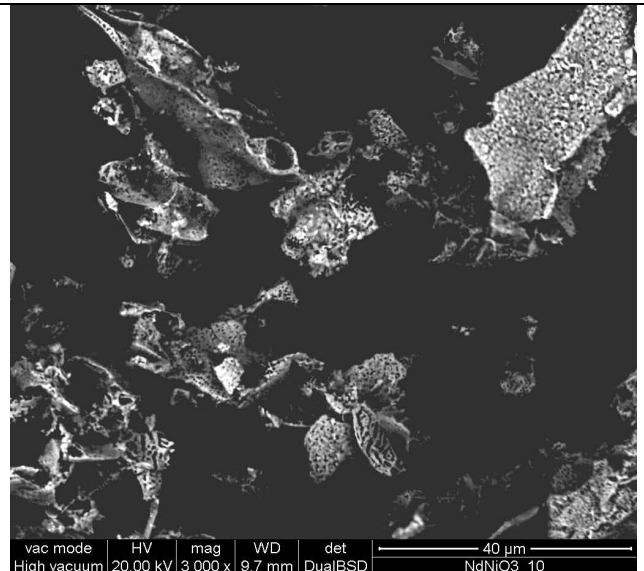
Les images MEB des poudres en fonction du nombre de recuit sont présentées à la figure 8. A l'issue du second recuit, la distribution de la taille des grains est toujours inhomogène quelque soit la pression d'oxygène du recuit. De plus, aucune évolution concernant la morphologie des poudres n'a été observée.



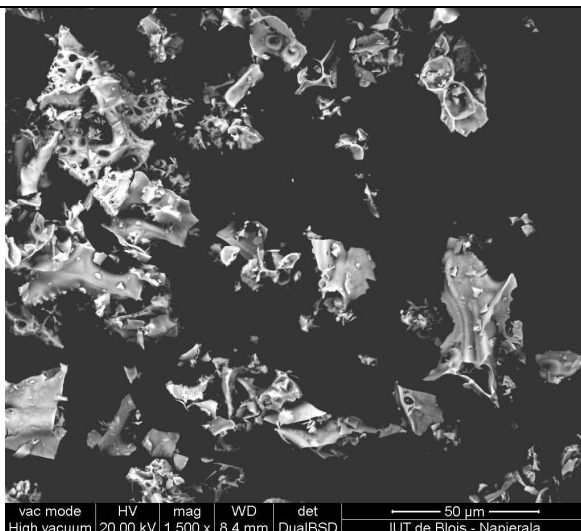
Poudre Calcinée



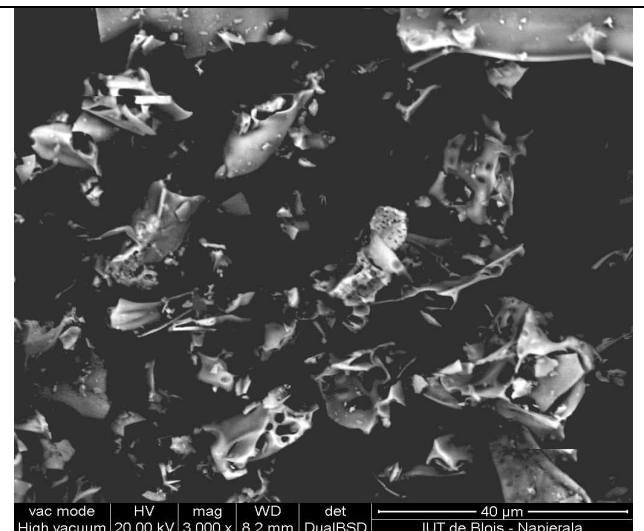
A - Poudre après recuit (790°C, 175 b)



B - Poudre après recuit (790°C, 20 b)

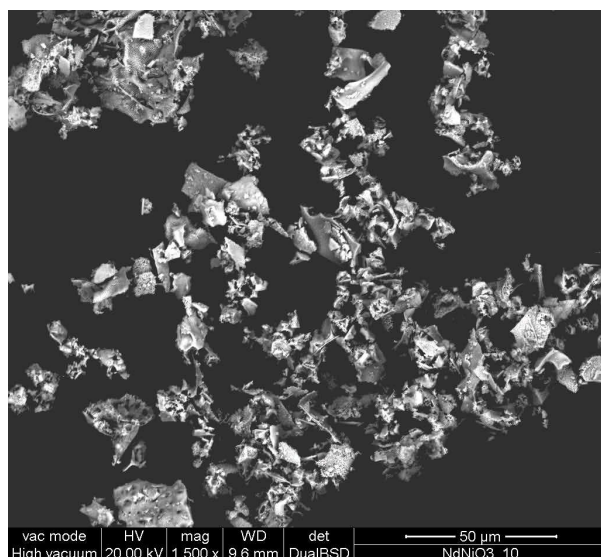


C - Poudre après recuit (600°C, 175 b)

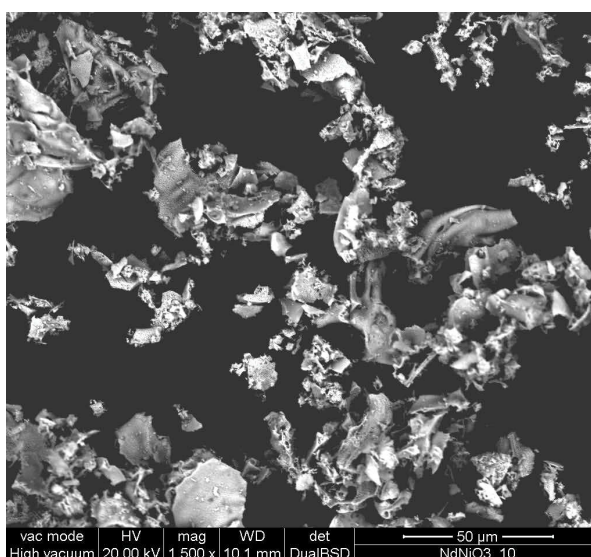


D - Poudre après recuit (600°C, 20 b)

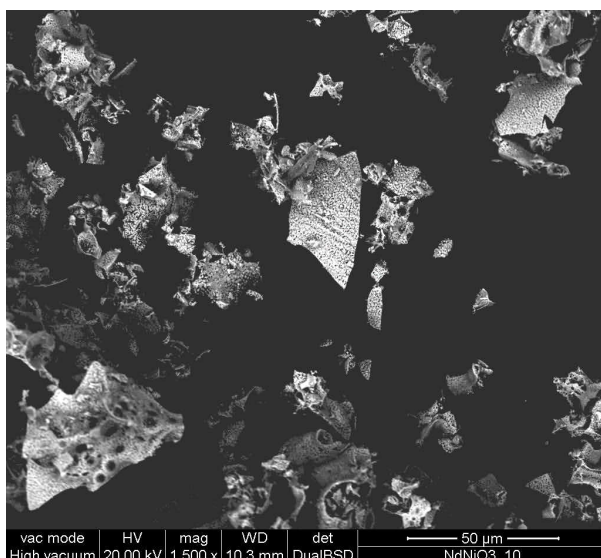
Figure 54: Image MEB des poudres recuites suivant différents conditions de température et de pression



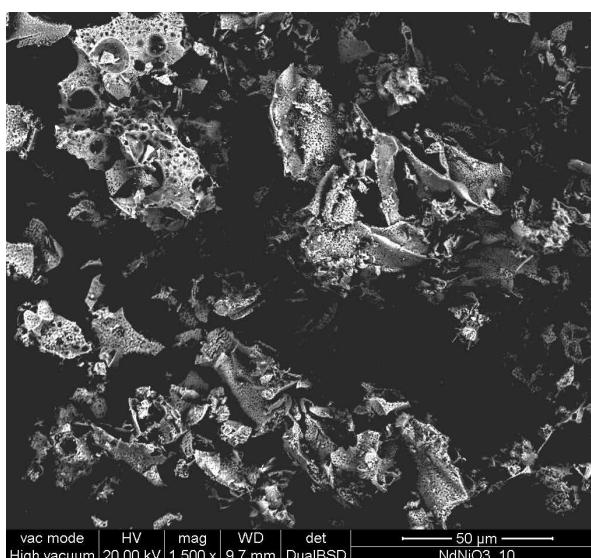
Poudre recuite 1* (790°C, 175b d'O₂)



Poudre recuite 2*(790°C, 175 b d'O₂)



Poudre recuite 1* (790°C, 20b d'O₂)



Poudre recuite 2*(790°C, 20 b d'O₂)

Figure 55: Images en microscopie électronique à balayage. En haut, l'échantillon recuit sous (790°C, 175 bars d'O₂) - En bas, l'échantillon recuit sous (790°C, 20 bars d'O₂)

Les premières caractérisations tendent à montrer qu'au niveau des caractérisations macroscopiques (Diffraction des rayons X et ATG), la synthèse de Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃ aurait été réalisée sous une pression d'oxygène de 20 bars ce qui constitue une avancée intéressante par rapport à l'état de l'art.

Dans le but de confirmer cette conclusion, nous avons réalisé une étude en microscopie électronique en transmission dans le cadre d'un projet de mobilité internationale de l'Université de Tours – Collaboration avec C. Lepoittevin et G. Van Tendeloo, Laboratoires EMAT, Université d'Anvers, Belgique.

4. Microscopie électronique en transmission

Les poudres de nickelates de terre – rare ont été peu caractérisées par microscopie électronique en transmission. Les principaux travaux de microscopie ont été réalisés sur le composé NdNiO_3 sous forme de couche mince déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium ou NdGaO_3 ^{82, 83}. Les objectifs de ces études étaient de faire le lien entre les conditions de préparation et les propriétés physiques et de réaliser une étude structurale à basse température afin de caractériser la transition structurale. Dans notre travail, l'objectif est de déterminer l'influence de la pression d'oxygène durant le recuit sur la microstructure. Nous avons donc réalisé une étude comparative entre l'échantillon recuit à 20 bars d'oxygène et celui recuit sous une pression de 175 bars. Les expérimentations sont réalisées à température ambiante.

Les échantillons ont une granulométrie inhomogène avec de petites particules formant des agrégats de l'ordre de 1 à 10 μm (Figure 56), ce qui confirme les observations réalisées au microscope électronique à balayage.

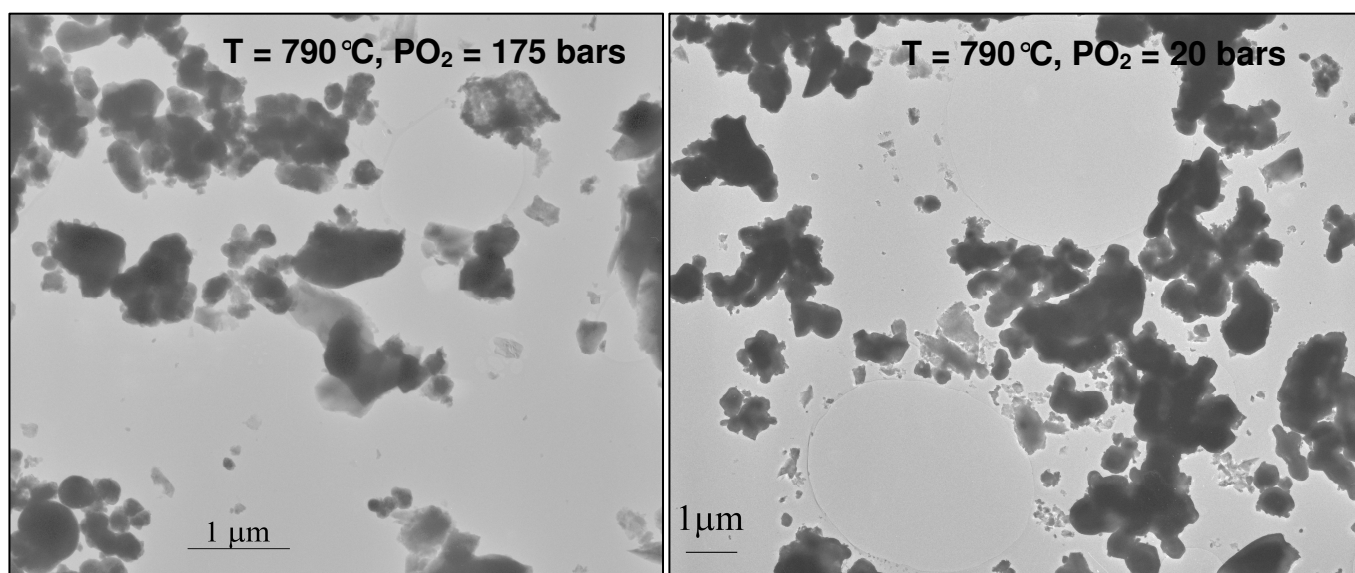


Figure 56: Image des deux échantillons de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ synthétisés soit sous 175 bars d'oxygène soit sous 20 bars.

Des clichés de diffraction électronique ont été réalisés sur les deux échantillons recuits sous des pressions d'oxygène différentes. Il faut noter que les clichés obtenus pour le composé synthétisé à 20 bars d'oxygène sont identiques à ceux obtenus pour le composé recuit dans les conditions les plus oxydantes. La Figure 57 présente les clichés de diffraction électronique obtenus pour le composé recuit à 175 bars.

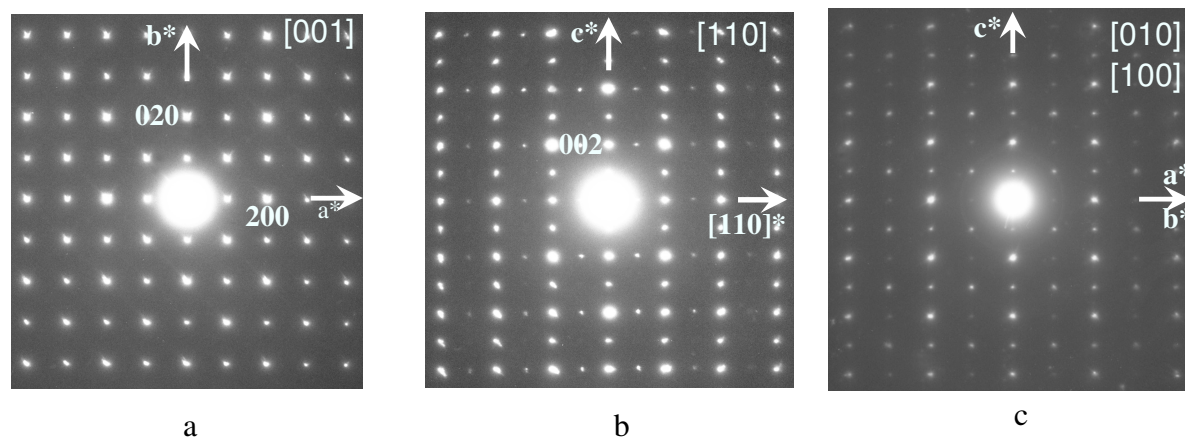


Figure 57: Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ synthétisé avec deux recuits de 790°C et sous une pression d'oxygène de 175 bars.

La position des réflexions est cohérente avec une matrice orthorhombique avec $a \approx b \approx a_p \sqrt{2}$, $c \approx 2a_p$ ($a_p = 0.38$ nm, le suffixe p faisant référence à la maille pérovskite élémentaire). Les relations géométriques entre les paramètres de maille $c = 2 \cdot d[110]$ et $a = b$ favorise la création de macles ou de domaines à 90° . Les figures 11b et 11c sont des clichés typiques de diffraction électronique, illustrant la présence de ces phénomènes. La reconstitution du réseau réciproque a été réalisée en tournant autour d'un axe cristallographique mais la détermination des conditions de réflexion est rendue difficile à cause de la superposition de plusieurs domaines. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé des images de microscopie électronique en transmission haute résolution présentant des domaines maclés. Des transformées de Fourier sont réalisées sur des zones sélectionnées de ces domaines.

La Figure 58 est une image de microscopie haute résolution d'une zone maclée présente dans l'échantillon recuit sous une pression d'oxygène de 20 bars. Cette image est une macle entre un domaine orienté $[010]$ et un autre orienté $[100]$. Les deux transformées de Fourier correspondant aux domaines non – maclés et au domaine maclé sont également présents. En recoupant les informations issues de la figure 11a et des transformées de Fourier des domaines non – maclés de la figure 12, les conditions de réflexion limite sont $0kl$: $k=2n$, $h0l$: $h+l=2n$, ce qui est cohérent avec un groupe d'espace Pbnm .

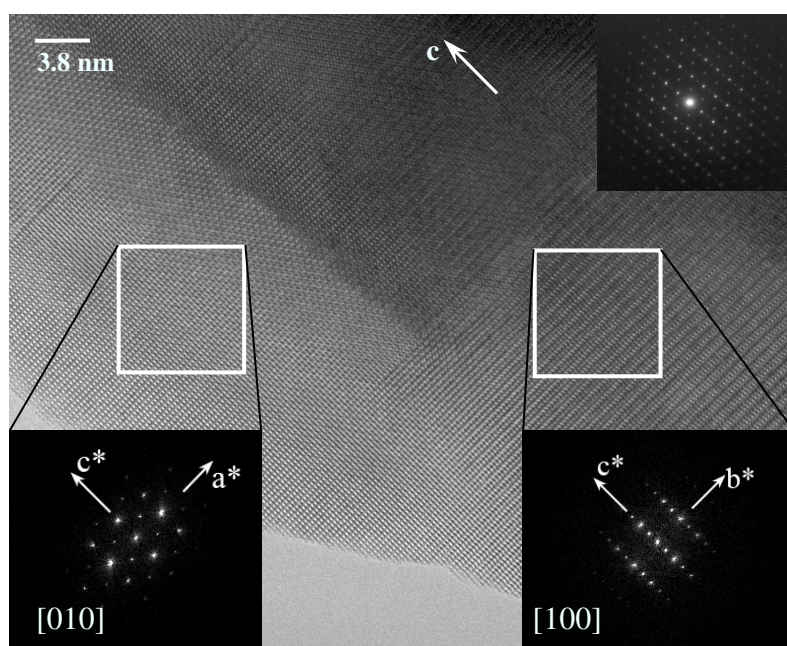


Figure 58: Image en microscopie électronique en transmission d'un domaine maclé.

Les images haute résolution prises le long de différents axes cristallographiques (axe de zone [001], [110], [010] et [100]) permettent de conclure que la structure obtenue sous un recuit de 175 bars et aussi synthétisée sous une pression de 20 bars d'oxygène.

Cependant, de légères différences de contraste ont été observées sur les images haute résolution prises de l'échantillon recuit sous une pression de 20 bars. La Figure 59 présente une image haute résolution (axe de zone [010]) de l'échantillon synthétisé à 20 bars.

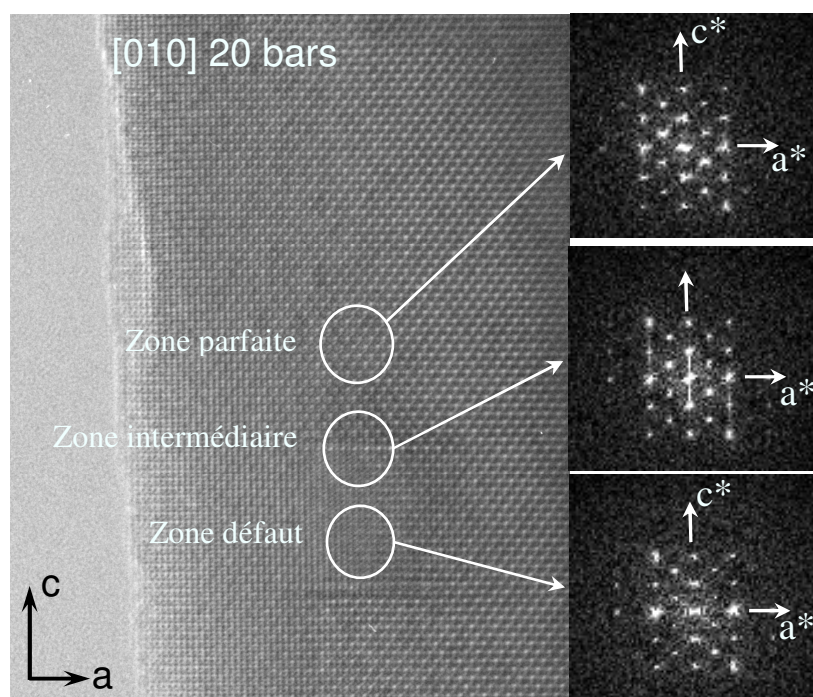


Figure 59: Image haute résolution de l'échantillon à 20 bars (axe de zone [010]) présentant des différences de contraste

Dans le but de comprendre l'origine de la différence de contraste présente sur cette image, nous avons réalisé des transformées de Fourier de 3 zones. Une zone, éloignée du défaut de contraste, qui peut être considérée comme parfaite, une zone intermédiaire et une zone située dans le défaut. Les clichés de diffraction obtenus par transformée de Fourier sont identiques dans la zone de défaut et en dehors. Par contre, la transformée de Fourier de la zone intermédiaire présente un allongement diffus des taches le long de l'axe c qui peut être interprété comme un désordre local dont la cause est attribuée à un désordre en oxygène.

5. Caractérisation de la température de transition par calorimétrie différentielle à balayage

Classiquement, la méthode de caractérisation de la température de transition est la résistivité. Or, dans le cas de l'étude de poudre, cette mesure n'est pas réalisable, c'est pour cela que nous utilisons la calorimétrie différentielle à balayage. Cette méthode d'analyse est alternative aux mesures de transport dans la détermination de la température de transition et dans la nature de la transition de phase. Pour ces analyses, l'échantillon (15 mg) subit plusieurs fois un cycle thermique entre 20 et 120°C, à la vitesse de 5°C/min.

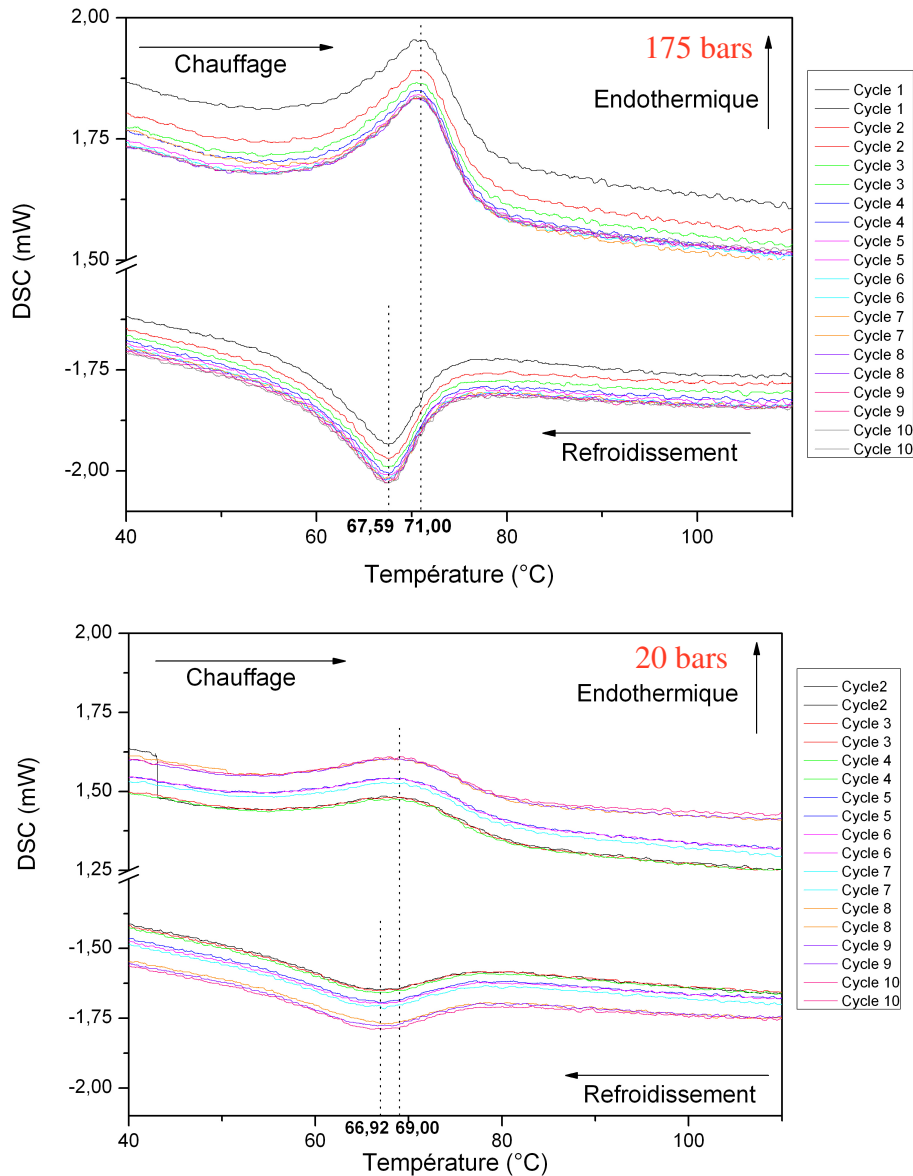


Figure 60: En haut - Cycles DSC sur la poudre $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ recuite 2* (790°C, 175 bars d' O_2)
En bas - Cycles DSC sur la poudre $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ recuite 2* (790°C, 175 bars d' O_2)

La Figure 60 montre les courbes de DSC mesurées en chauffant et en refroidissant (10 cycles) la poudre de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$. On observe la présence, sur un cycle thermique de deux pics proches de la température de transition métal - isolant: un pic endothermique pendant le processus de chauffage et un pic exothermique pendant le refroidissement. La différence de température entre les pics endothermiques et exothermiques est caractéristique d'une transition de phase de premier ordre. En effet, la transition métal – isolant présente dans les nickelates de terre – rare est une transition de phase du premier ordre présentant une hystérésis due à la coexistence des l'état métallique et de l'état semi – conducteur dans une gamme de température proche de la température de transition.

Les températures de transition ($T_{\text{montée}}$ et T_{descente}), la largeur du cycle d'hystérésis, ainsi que l'enthalpie associée à ce phénomène thermique réversible (transformation endothermique au chauffage) ont été déterminées.

Sur les 10 cycles thermiques réalisés, on observe une bonne répétabilité des mesures.

Type de recuit	$T_{\text{montée}}$ (°C) Largeur de Transition (°C)	T_{descente} (°C) Largeur de Transition (°C)	Hystérésis (°C)	Enthalpie Chauffage (J/g)	Enthalpie Refroidissement (J/g)
$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ 2* (790°C, 175 bars d'O ₂)	70,70 ± 0,16 32,08 ± 2,53	67,51 ± 0,19 21,59 ± 0,88	3,19 ± 0,21	1,809 ± 0,092	-2,020 ± 0,041
$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ 2* (790°C, 20 bars d'O ₂)	68,58 ± 0,43 32,08 ± 2,39	66,39 ± 0,57 23,79 ± 1,80	2,15 ± 0,86	1,141 ± 0,103	-1,337 ± 0,027

Tableau 5: Résultats DSC moyennés sur 10 mesures

Les valeurs données dans le Tableau 5 sont homogènes. Les températures déterminées pour le composé recuit à 20 bars sont plus faibles, ceci peut être dû à la moins bonne définition du pic qui engendre des difficultés dans la définition du début et de la fin de la transition. Les deux composés présentent une hystérésis du même ordre de grandeur, caractéristique d'une transition de phase du 1^{er} ordre. Les pics endothermiques et exothermiques de la poudre recuite sous les conditions les plus oxydantes sont mieux définis et présentent des enthalpies de chauffage et de refroidissement plus élevées. Ces différences peuvent être interprétées comme une meilleure cristallisation du composé recuit deux fois sous 790°C et 175 bars d'O₂. L'influence de la cristallinité des poudres sur les enthalpies de changement de phase a été appréhendée par les études menées par Frand et al et par M.T. Escote. En effet, Frand et al. ont mesuré les enthalpie de changement de phase en fonction de l'amorphisation du matériau. Il est apparu que les composés amorphisés ne présentent plus de pic endothermique.

De même, M.T. Escote a mesuré les enthalpies de transition de phase pour des composés synthétisés suivant différentes méthodes. Suivant la technique de synthèse, les résultats des analyses DSC sont différentes, ce que Escote et al. a corrélé avec la cristallinité des échantillons. D'après les analyses DSC, la poudre synthétisée à 20 bars pourrait présenter un désordre local par rapport à la poudre recuite sous une pression de 175 bars d'oxygène. Ceci est en accord avec les observations réalisées au microscope électronique en transmission.

6. Conclusion partielle sur les caractérisations structurales des poudres

Les premières caractérisations structurales (Diffraction des rayons X, Analyse Thermogravimétrique et Microscopie électronique à balayage) des deux lots de poudre ont montré, qu'aux incertitudes expérimentales près, les deux poudres étaient, en moyenne, équivalentes.

Cependant, les observations réalisées en microscopie électronique en transmission ainsi que les mesures de calorimétrie différentielle à balayage tendent à montrer la présence d'un désordre local au sein de la structure cristalline de la poudre synthétisée à 20 bars d'oxygène.

Les caractérisations par spectroscopies infrarouges nous apporteront des informations supplémentaires concernant la structure des deux poudres.

C. Synthèse et caractérisation d'une céramique de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$

L'objectif principal de la synthèse de cette céramique est de servir de référence aux mesures thermo – optiques qui seront présentées dans le chapitre IV.

1. Complément par rapport à la méthode de synthèse

Un échantillon céramique de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ a été synthétisé à partir de la poudre recuite dans les conditions les plus oxydantes (790°C, 175 bars). La poudre a ensuite été compressée avec une presse uniaxiale dans un moule de diamètre 20 mm. La pastille ainsi formée, a ensuite été pressée une seconde fois dans une presse isostatique. Après ces étapes de mise en forme, la pastille subit un recuit de frittage sous les mêmes conditions que la synthèse afin d'augmenter sa densité.

A l'aide d'un bref calcul, la densité de la céramique a été estimée à 45% de la densité théorique. L'échantillon formé est peu dense, ceci s'explique par des raisons techniques. Pour augmenter la densité de la céramique, il aurait fallu réaliser un frittage sous une température plus élevée, ce qui était impossible avec le matériel mis à disposition. Par conséquent, la céramique peut être assimilée à un mélange de poudre de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ et d'air.

2. Diffraction des rayons X sur la céramique

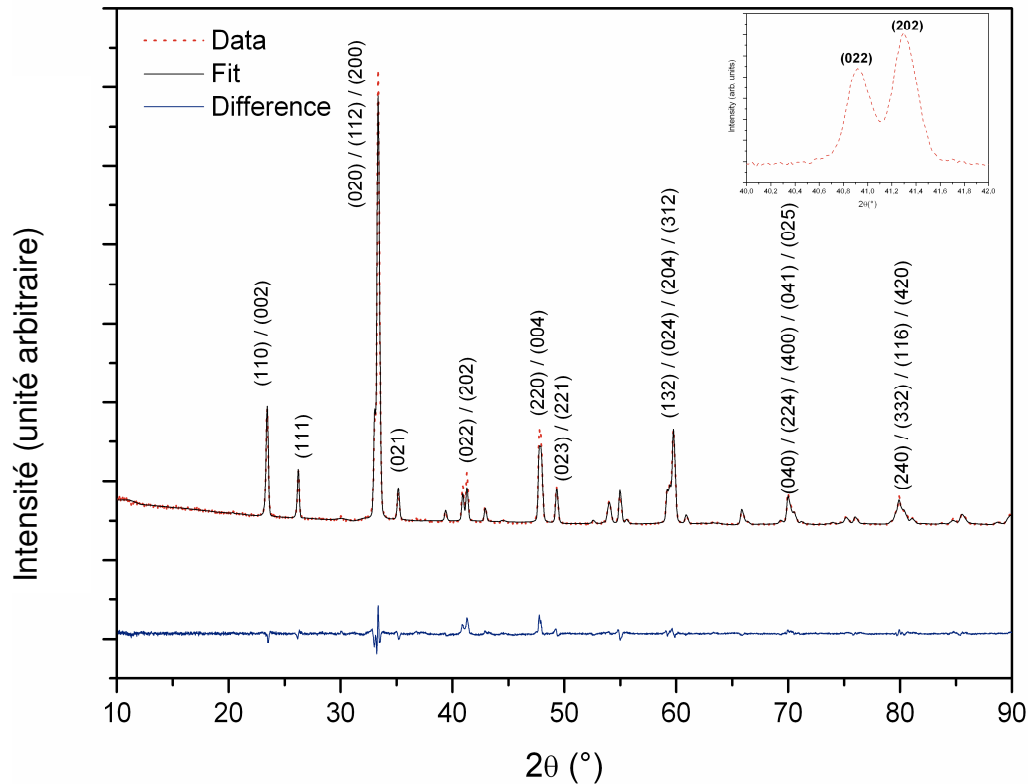


Figure 61 : Cliché de diffraction des rayons X de la céramique $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$

De la même manière que pour les échantillons pulvérulents, le cliché de diffraction de la céramique peut être indexé dans une structure dérivée de la pérovskite de groupe d'espace $P\ bnm$. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé selon la méthode Rietveld en ne tenant pas compte de l'affinement des positions atomiques. Le modèle utilisé pour l'affinement est la structure décrite par Lacorre et al. Les valeurs de paramètres de maille sont regroupées dans le Tableau 6.

Composition Type de recuit	Structure	Groupe d'Espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Céramique - $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ T=790°C, $\text{PO}_2 = 175\text{ b}$	Orthorhombique	$P\ bnm$	5,3491 $\pm 0,297.10^{-3}$	5,4193 $\pm 0,317.10^{-3}$	7,5837 $\pm 0,479.10^{-3}$	219,83
Poudre - $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ T=790°C, $\text{PO}_2 = 175\text{ b}$	Orthorhombique	$P\ bnm$	5,3441 $\pm 0.307.10^{-3}$	5,4136 $\pm 0.336.10^{-3}$	7,5779 $\pm 0.501.10^{-3}$	219,23
Poudre - $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ T=790°C, $\text{PO}_2 = 20\text{ b}$	Orthorhombique	$P\ bnm$	5,3502 $\pm 0.386.10^{-3}$	5,4071 $\pm 0.413.10^{-3}$	7,5822 $\pm 0.615.10^{-3}$	219,34

Tableau 6: Paramètres de maille de la céramique $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ et des poudres synthétisées à 20 bars et 175 bars.

Les paramètres de maille affinés sont en adéquation avec les résultats publiés dans la littérature (cf. Tableau 3).

La déconvolution des pics (022) et (202) est caractéristique d'une solution mixte de deux terres – rares.

3. Mesure du taux d'oxygène dans la structure.

Le taux d'oxygène dans la structure a été déterminé par analyse thermogravimétrique sous atmosphère réductrice (Figure 62). La décomposition du matériau se fait selon les équations présentées dans le chapitre 2. La perte de masse du composé est de 9.415% ce qui correspond à un taux d'oxygène de 2,99 au lieu de 3. La composition nominale de l'échantillon est donc : $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_{2,99}$

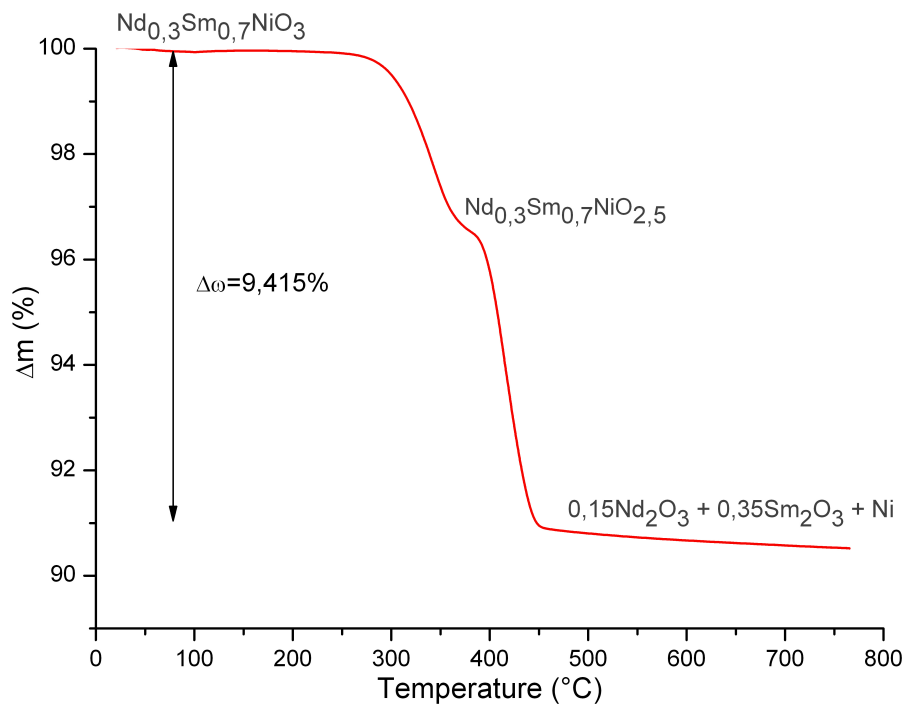


Figure 62 : Analyse thermogravimétrique de la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$

4. Microscopie électronique à balayage

Une image en microscopie électronique à balayage permet d'appréhender l'état de surface de la céramique synthétisée. La surface de la céramique peut être décrite comme le frittage de petites particules. La morphologie obtenue est typique des composés synthétisés par des méthodes par voie sol-gel publiée par Escote et al⁵².

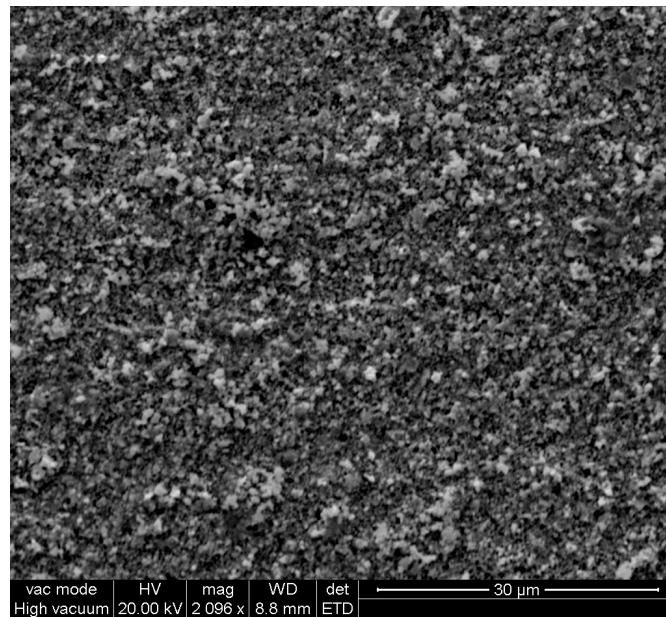


Figure 63: Image MEB de la céramique $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$

D. Conclusion

A l'issue de ce chapitre III, trois types d'échantillon monphasique de composition $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ ont été synthétisés : deux lots de poudre préparés à des pressions de 20 bars et de 175 bars d'oxygène ainsi qu'une céramique.

Les caractéristiques structurales des ces échantillons sont regroupées dans le tableau ci – dessous.

	Poudre – 20bars	Poudre 175 bars	Céramique
Diffraction des rayons X	a=5,3502 b=5,4071 c=7,5822	a=5,3441 b=5,4136 c=7,5779	a=5,3491 b=5,4193 c=7,5837
Composition déterminée par ATG	$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_{2,97}$	$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_{2,98}$	$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_{2,99}$
Microscopie électronique à balayage	Granulométrie inhomogène – Amas de petites particules	Granulométrie inhomogène – Amas de petites particules	Frittage de petites particules
Calorimétrie Différentielle à Balayage	Transition réversible sur 10 cycles Anomalies attribuables à un désordre local en oxygène	Transition réversible sur 10 cycles	X
Microscopie électronique en transmission	Anomalies attribuables à un désordre local en oxygène	Pas d'anomalies	X

Tableau 7: Caractéristiques des échantillons

A l'issue des analyses structurales, les poudres synthétisées à 20 bars et à 175 bars présentent des caractéristiques proches. Cependant, les observations en microscopie électronique en transmission et les mesures réalisées en calorimétrie différentielle à balayage laissent entrevoir des différences structurales, entre les deux poudres, attribuables à un désordre local en oxygène.

Dans le chapitre IV, la spectroscopie infrarouge nous permettra de comparer ces deux lots de poudres et de comparer leurs propriétés thermo – optiques aux résultats obtenus sur la céramique.

IV - Propriétés thermo-optiques des nickelates de terre – rare.

A. Contexte de l'étude

Deux thèses portant sur la synthèse et la caractérisation des nickelates de terre – rare ont été dirigées par Patrick Laffez.

La première⁸⁴ consistait à synthétiser, par pulvérisation cathodique des couches minces de NdNiO₃ dans le but d'étudier la transition métal – isolant. Ce travail a permis de mettre au point un protocole de synthèse des couches minces de NdNiO₃ par pulvérisation cathodique et de mettre en évidence, par spectroscopie Raman, une transition structurale de NdNiO₃ lors de la transition métal – isolant.

La seconde thèse⁸⁵ a une visée plus applicative : en s'appuyant sur la thèse de Mustapha Zaghrioui, Fabien Capon s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation de couches minces de RNiO₃ pour des applications thermochromes. L'objectif de cette thèse, financée par l'Agence de Développement et de Maîtrise de l'Energie, était d'évaluer les potentialités des nickelates de terre – rare pour filtrer la partie infrarouge du spectre solaire (0,78 – 2,5μm).

Cette thèse a montré que les potentialités thermochromes des nickelates de terre – rare ne se situait pas dans la gamme du rayonnement infrarouge du spectre solaire mais plutôt dans un des domaines de la furtivité infrarouge (8 – 12μm).

La collaboration avec la Délégation Générale à l'Armement (Centre d'Expertise Parisien - Département LOT à Arcueil) a débuté par un contrat, coordonné par Patrick Laffez, qui impliquait plusieurs instituts universitaires (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans, le Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés de l'Université François Rabelais de Tours et le Centre de Transfert de Technologie du Mans). Cette étude⁸⁶ faisait suite à la thèse de Fabien Capon et avait pour but d'évaluer les potentialités des couches minces de nickelates de terre – rare pour application à la discrétion infrarouge. Ce travail de recherche a permis :

- d'améliorer le protocole de synthèse mis en place par Mustapha Zaghrioui en utilisant des cibles plus denses et en développant la synthèse par co-pulvérisation afin de compenser les pertes de matière en nickel lors du transfert de la matière de la cible vers le substrat.
- de caractériser les propriétés thermochromes par spectroscopie infrarouge en transmittance des couches minces de nickelates de terre – rare.

La figure 1, issue de la thèse de Fabien Capon, présente la variation de la réflectance et de la transmittance mesurées à 11 μ m pour deux couches minces de composition Eu_{0,3}Nd_{0,7}NiO₃ et NdNiO₃ en fonction de la température. Les deux couches présentent un comportement thermochromes.

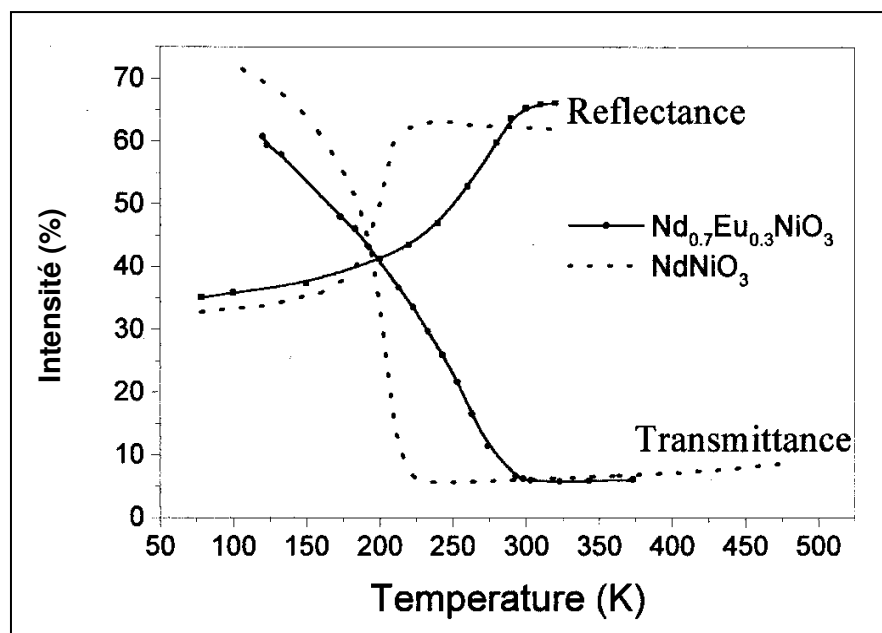


Figure 64: Réflectance et transmittance à 11 μ m en fonction de la température pour Eu_{0,3}Nd_{0,7}NiO₃ et NdNiO₃⁸⁵

A l'issue de ce contrat, les potentialités des couches minces de nickelate de terre – rare se sont révélées intéressantes pour une application liée à la furtivité infrarouge. Cependant, pour envisager une application industrielle des nickelates de terre – rare, il était indispensable de synthétiser ces matériaux sous une autre forme. Une alternative envisagée réside dans la réalisation de composites actifs matrice organique / pigment thermochrome qui serait plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle.

C'est pourquoi, il a été décidé de financer une étude portant sur l'évaluation des nickelates de terre – rare sous forme de pigment actif dans le but de réaliser des composites (peinture, films hybrides...).

B. Caractérisations thermo – optiques d’une céramique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$

Dans un premier temps, nous souhaitons déterminer les propriétés thermo – optiques d’un échantillon massif de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ ^{xi}. Pour cela, un monocristal de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ aurait été l’échantillon idéal. Or, la synthèse d’un monocristal de nickelate de terre – rare est très difficile techniquement et aucune entité travaillant sur cette thématique n’a réussi à en synthétiser.

Les nickelates de terre – rare sont synthétisés sous deux formes : couches minces par diverses techniques de dépôt ou sous forme pulvérulente. La première mise en forme, à cause des contraintes internes liées au substrat, peut entraîner des modifications profondes des propriétés physiques du matériau. Par conséquent, nous avons choisi d’étudier les propriétés thermo – optique d’une céramique de composition $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$.

De nombreuses mesures ont été réalisées sur la céramique de composition $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$, dont la synthèse et les caractérisations structurales ont été détaillés au chapitre 3. Après une étude préliminaire concernant l’état de surface de la céramique, nous avons, tout d’abord réalisé différentes mesures de réflectance hémisphérique directionnelle, des mesures d’émissivité normale directionnelle ainsi que des mesures en thermo - imagerie.

1. Etape préliminaire : Etat de surface de la céramique

Dans le chapitre II, nous avons vu que l’état de surface de l’échantillon influençait les valeurs d’émissivité. Par conséquent, cette étape préliminaire consiste à évaluer la rugosité de la céramique par profilométrie optique.

La Figure 65 présente une image colorisée de la surface de la céramique. Sur la droite de la figure, une échelle de couleur allant du bleu au rouge permet de faire le lien entre les

^{xi} Cette composition a été choisie car elle présentait une température de transition métal – isolant aux environs de 70°C

couleurs observées sur l'image de la surface et la rugosité mesurée (les couleurs bleu et rouge correspondent respectivement à une rugosité de $-5.04\ \mu\text{m}$ et de $4.83\ \mu\text{m}$).

Sur la figure 3, on remarque que la rugosité de surface est de l'ordre du micromètre. Cette distance est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente du rayonnement infrarouge, par conséquent, le phénomène de diffusion peut se produire.

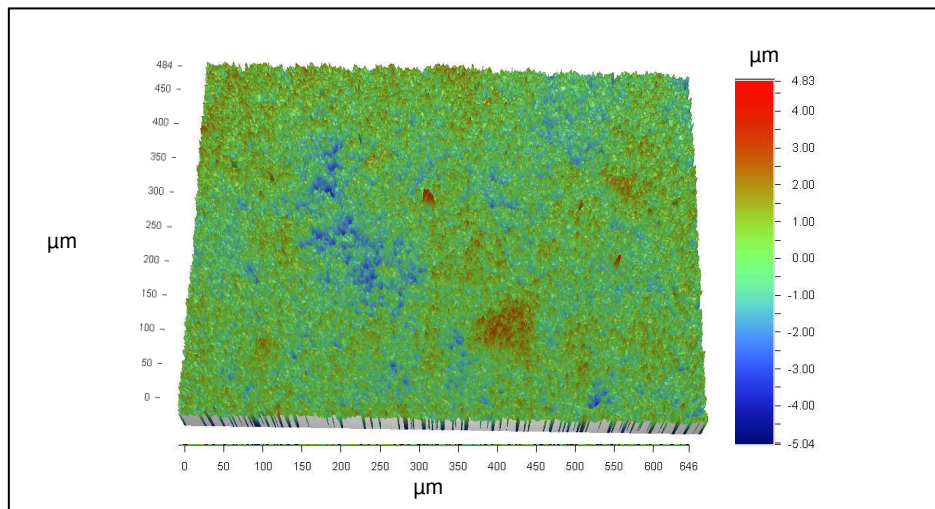


Figure 65: Image en profilométrie optique de la surface de la céramique

Des mesures de réflectance réalisées sur un spectrophotomètre équipé d'un miroir en or hémisphérique, ont été réalisées dans le but de déterminer les composantes diffuse et spéculaire de la réflectance hémisphérique directionnelle (Figure 66).

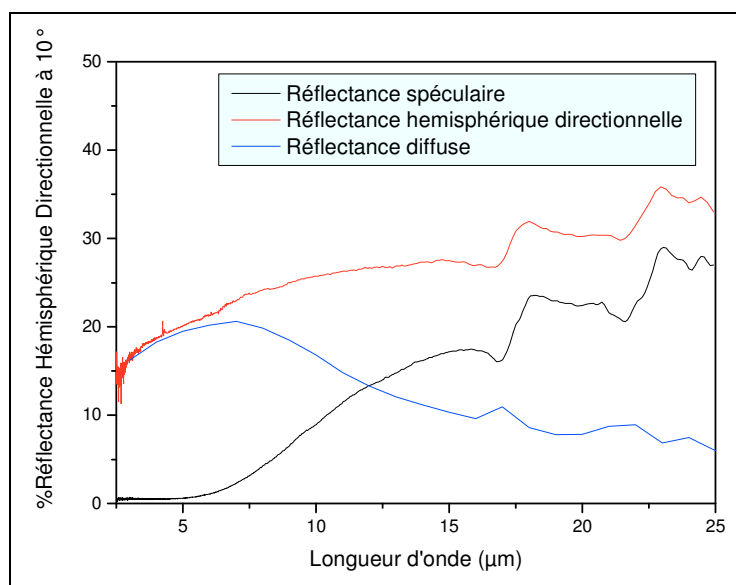


Figure 66: Composantes spéculaire et diffuse de la réflectance hémisphérique directionnelle de la céramique

On remarque que la composante diffuse diminue régulièrement au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. Ce comportement est typique du phénomène de diffusion lié à la taille des grains : plus la longueur d'onde du rayonnement incident augmente, plus les phénomènes de diffusion diminuent.

2. Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle

La première mesure réalisée en température est une mesure de la réflectance hémisphérique directionnelle à un angle d'incidence de 10° . On remarque une évolution de la réflectance en fonction de la température. L'échantillon passe d'un état semi – conducteur à basse température (5°C) à un état métallique à haute température (100°C). Cette modulation de la réflectance en fonction de la température est caractéristique d'un comportement thermochrome de la céramique.

La céramique, par son épaisseur, est un corps opaque (la transmittance est nulle), ce qui permet de déduire, en utilisant le principe de conservation de l'énergie et la loi de Kirchhoff, l'émissivité de la céramique dans l'état semi – conducteur et dans l'état métallique.

$$\alpha + \tau + \rho = 1$$

$$\text{Or } \tau = 0 \text{ donc } \alpha = 1 - \rho = \varepsilon$$

Où ρ est la réflectance, τ est la transmittance, α est l'absorptance

Pour appliquer la loi de Kirchhoff, on s'assure, au préalable, que le système soit à l'équilibre thermodynamique (température stable).

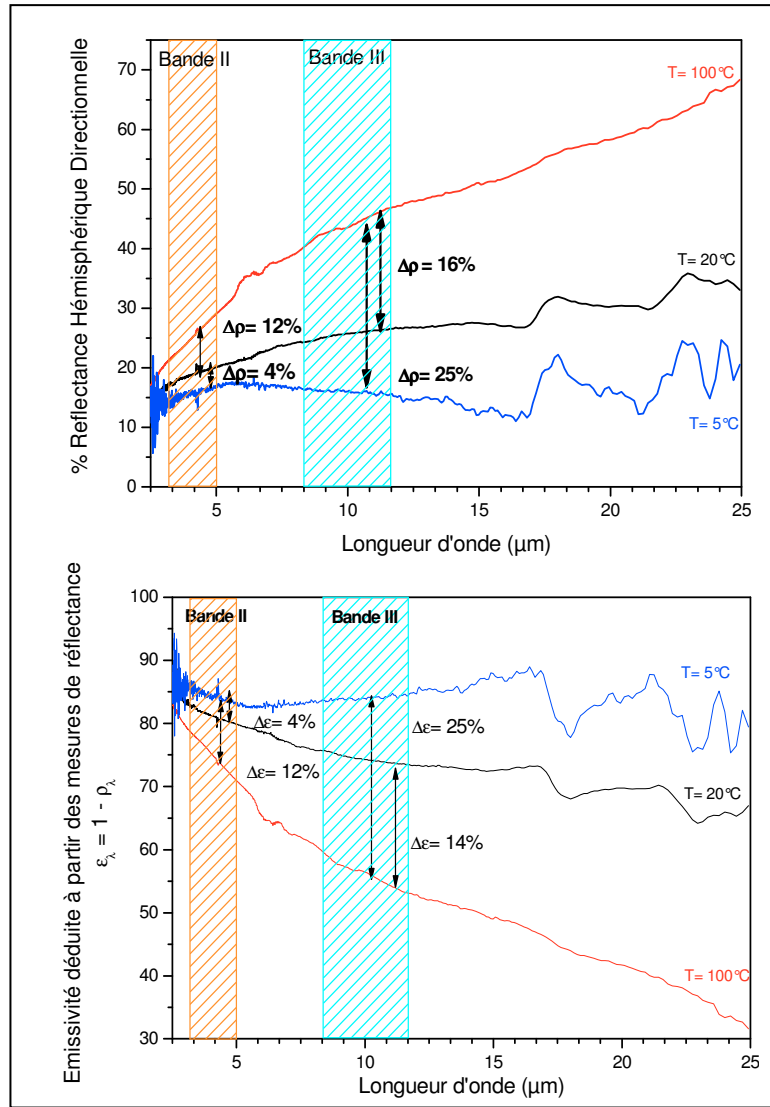


Figure 67: En haut : spectres de réflectance infrarouge hémisphérique directionnelle en fonction de la température d'une céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$, En bas : spectres d'émissivité infrarouge d'une céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déduits des mesures de réflectance infrarouge

Il est donc possible en utilisant les équations précédentes et la relation suivante de calculer l'émissivité de l'échantillon à partir des spectres de réflectance sur les gammes spectrales 3 – 5μm et 8 – 12μm.

$$\mathcal{E}_{\Delta\lambda,T} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - \rho(\lambda, T)) L^0(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L^0(\lambda, T) d\lambda} \quad \text{Équation 17}$$

Les valeurs de l'émissivité calculées sont présentées dans le tableau suivant :

Emissivité	5°C	20°C	100°C
Bande II (3 – 5µm)	0.88	0.84	0.76
Bande III (8 – 12µm)	0.84	0.75 <u>0.74</u>	0.59 <u>0.6</u>

Tableau 8: Valeurs de l'émissivité en fonction de la température sur la bande II et la bande III déduites des mesures de réflectance. En gras et souligné, les valeurs d'émissivité mesurées sur le banc émissif.

L'émissivité de la céramique a également été mesurée directement à 20°C^{xii} et à 100°C en utilisant le banc émissif présenté dans le chapitre 2. Les valeurs expérimentales trouvées sont présentées en **gras et souligné** dans le tableau 1. A partir de ces résultats, il est possible de conclure que les valeurs d'émissivité déduites à partir des mesures de réflectance sont corrélées avec les valeurs d'émissivité mesurées directement. Ces deux méthodes indépendantes sont en accord et donnent des information complémentaires sur le comportement infrarouge de la céramique Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃.

Pour définir les performances thermochromiques des composés actifs, il est courant de déterminer le contraste sur la bande III, où la détection est rendue possible. Ce contraste se calcule grâce à la relation suivante :

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\Delta\lambda, T_2} - \mathcal{E}_{\Delta\lambda, T_1} \quad \text{Équation 18}$$

Les contrastes thermochromes ont été calculés en bande II et bande III. Sur la gamme spectrale 3 – 5µm, le contraste est de 4% entre 5°C et 20°C et de 12% entre 5°C et 100°C alors que sur la gamme 8 – 12µm, le contraste est de 14% entre 20°C et 100°C et de 25% entre 5°C et 100°C.

Il faut noter que le matériau à 5°C (température la plus basse que l'on peut atteindre pour faire cette mesure) se trouve dans un état mixte (semi – conducteur / métallique) et donc que cette mesure ne représente pas la réflectance de Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃ dans l'état semi – conducteur. Ce qui laisse supposer que la valeur d'émissivité du matériau dans son état à basse température semi – conducteur est vraisemblablement supérieure à 0,84.

^{xii} 20°C est la température minimale à laquelle il a été possible de réaliser ce type de mesure.

Des mesures de réflectance suivant l'angle d'incidence ont également été réalisées dans le but de déterminer l'émissivité du matériaux dans une direction différente de la normale (70° d'incidence). Les calculs détaillés précédemment ont été réalisés sur les spectres de réflectance hémisphérique directionnelle suivant une incidence de 70°. L'émissivité est de 0,97 à 5°C et de 0,47 à 100°C, ce qui permet de calculer un contraste thermochrome de 50% entre 5°C et 100°C. En comparant avec les mesures réalisées à 10° d'incidence et celles réalisées à 70°, on remarque que les valeurs d'émissivité sont différentes.

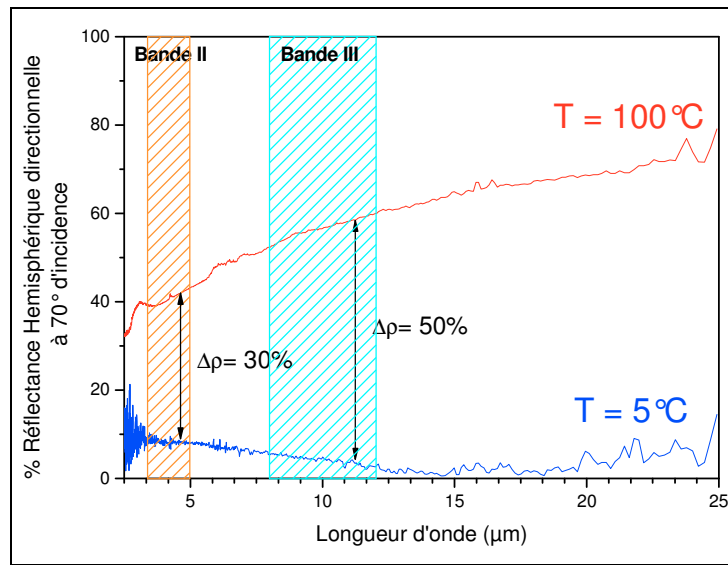


Figure 68: Spectres de réflectance hémisphérique directionnelle à 70° d'incidence d'une céramique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ à 5°C et 100°C

En effet, la variation de la réflectance en fonction de l'angle d'incidence est gouvernée par les relations de Fresnel.

Si l'on considère une interface plane entre deux milieux 1 et 2, définis par leurs indices optiques $\tilde{n}_1 = n_1 + ik_1$ et $\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2$, et une onde électromagnétique incidente plane, de vecteur de propagation \mathbf{k} et de pulsation ω .

$$\vec{E} = E \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_y \quad \text{où } E \text{ représente l'amplitude complexe}$$

- Dans le cas des ondes transverses électriques, la réflectance s'écrit :

$$R_{TE} = \left| \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right|^2 \quad \text{Équation 19}$$

- Dans le cas des ondes transverse magnétique, la réflectance s'écrit :

$$R_{TM} = \left| \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \right|^2 \quad \text{Équation 20}$$

- Dans le cas des ondes non polarisées, la réflectance s'exprime comme la moyenne des deux coefficients précédents :

$$R = \frac{1}{2} (R_{TE} + R_{TM}) = \frac{1}{2} \left(\left| \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \right|^2 + \left| \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right|^2 \right) \quad \text{Équation 21}$$

Au vue de cette relation, il apparaît que la réflectance dépend de l'angle d'incidence mais aussi des indices optiques des milieux.

Nous avons simulé plusieurs interfaces entre l'air et différents matériaux d'indice réel ($k=0$, milieu transparent).

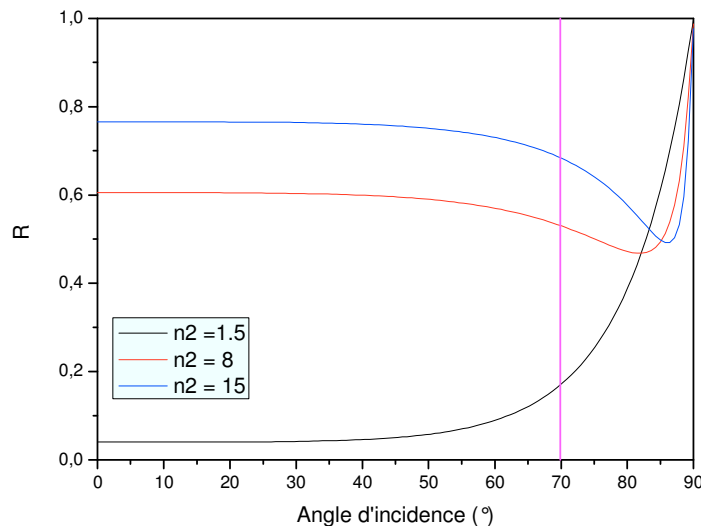


Figure 69: Simulation de la réflectance entre de l'air et différents matériaux d'indice $n_2=1.5$, 8 ou 15

A l'aide de ces simulations, on remarque que pour des indices de n_2 élevés ($n_2 > 5$) la valeur de la réflectance à 70° d'incidence est inférieure à celle mesurée à 10° d'incidence. C'est également ce que nous remarquons sur nos graphes expérimentaux.

3. Mesures de thermographie infrarouge

A Etude préliminaire

Les mesures de thermographie se font à l'aide d'un quasi – corps noir, par conséquent, il est nécessaire de connaître l'émissivité de ce corps. Pour cela, une mesure de réflectance hémisphérique directionnelle a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs d'émissivité de ce quasi – corps noir opaque.

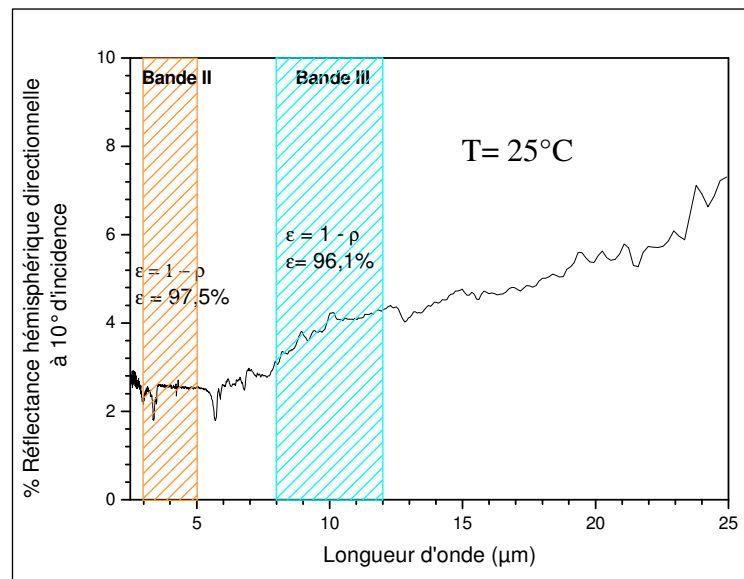


Figure 70: Réflectance hémisphérique directionnelle du quasi corps noir utilisé pour les mesures de thermo - imagerie

Le traitement des spectres de réflectance hémisphérique directionnelle à 10° d'incidence a permis de calculer les valeurs d'émissivité dans les bandes II (3 – 5 μm) et III (8 – 12 μm). Les valeurs d'émissivité trouvée pour ce quasi – corps noir sont : 97.5% en bande II et 96.5% en bande III. Ces valeurs nous serviront de référence pour estimer la température de surface des échantillons en imagerie infrarouge.

B Imagerie infrarouge

Une caméra thermique infrarouge, fonctionnant en bande III (8 – 12 μm) et décrite dans le chapitre II, a été utilisée pour évaluer les propriétés thermo – optiques de la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. La céramique est posée sur une plaque chauffante thermo – régulée aux cotés

d'un quasi corps noir (d'émissivité 0,965, déterminée dans l'étape préliminaire). La céramique et le corps noir sont chauffés de 20°C à 100°C, puis maintenus pendant 10 minutes à haute température. Le protocole de mesure standard lorsque l'on ne connaît pas le comportement radiatif d'un corps consiste à fixer son émissivité à 1 et de mesurer la température apparente^{xiii} de ce corps par rapport au corps noir. La mesure est réalisée en filmant la montée en température avec la caméra thermique dans le but d'évaluer les potentialités thermo – optiques de l'échantillon par rapport au corps noir. Le rendu visuel est en niveau de gris allant du blanc (le plus lumineux) au noir (le plus sombre) et est converti en fausses couleurs du rouge au bleu (le moins lumineux) de sorte que les basses températures apparaissent en bleu, les hautes températures en rouge et que les températures intermédiaires soient matérialisées par d'autres teintes.

La Figure 71 présente l'échantillon et le corps noir à trois températures réelles^{xiv} : au début de la mesure, à 20°C, au moment de la transition à 65°C et après la transition à 107°C.

Les trois images montrent une homogénéité de la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. A 30°C, le quasi corps noir et l'échantillon ont la même couleur, ce qui signifie que la caméra mesure la même température apparente pour les deux objets. L'échantillon se comporte à 30°C comme le quasi corps noir. A 65°C, les deux objets sont de couleurs voisines mais l'échantillon apparaît légèrement plus clair. En effet, à 65°C, la température de transition métal – isolant est atteinte et le comportement de l'échantillon évolue d'un comportement fortement émissif à un comportement métallique plus réflecteur. A 107°C, la différence de couleur entre les deux échantillons traduit la différence de température apparente entre l'échantillon et le corps noir de référence^{xv}.

^{xiii} La température apparente d'un corps se définit, en imagerie infrarouge, par : $T_{\text{apparente}} = \epsilon^{1/4} T_{\text{réelle}}$

^{xiv} Les températures réelles ont été déterminées en caméra thermique sur le quasi corps noir où l'émissivité a été fixée à 0.965.

^{xv} On suppose ici que la température réelle de la céramique et du quasi corps noir est la même.

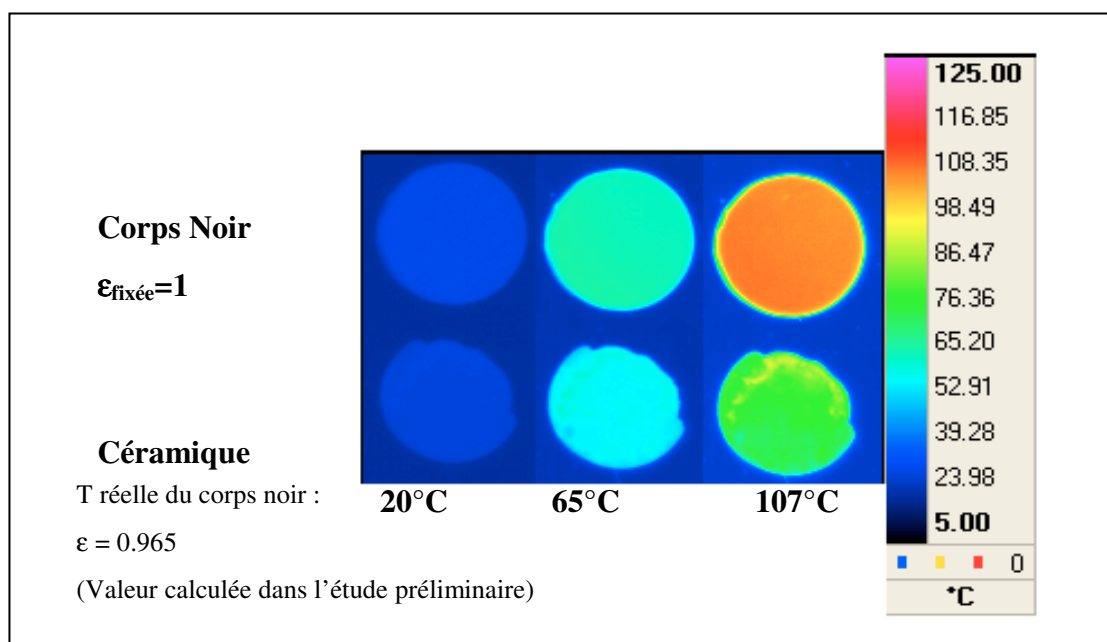


Figure 71: Images en caméra thermique de la céramique $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ en fonction de la température

A partir des données issues de la caméra thermique, il est possible de tracer la courbe de la température apparente de la céramique par rapport à la température réelle indiquée par le corps noir (Figure 72). La température apparente est la température du corps déduite par la caméra thermique lorsque l'on fixe son émissivité à 1, cela représente la température d'un corps noir qui posséderait la même émittance que l'échantillon.

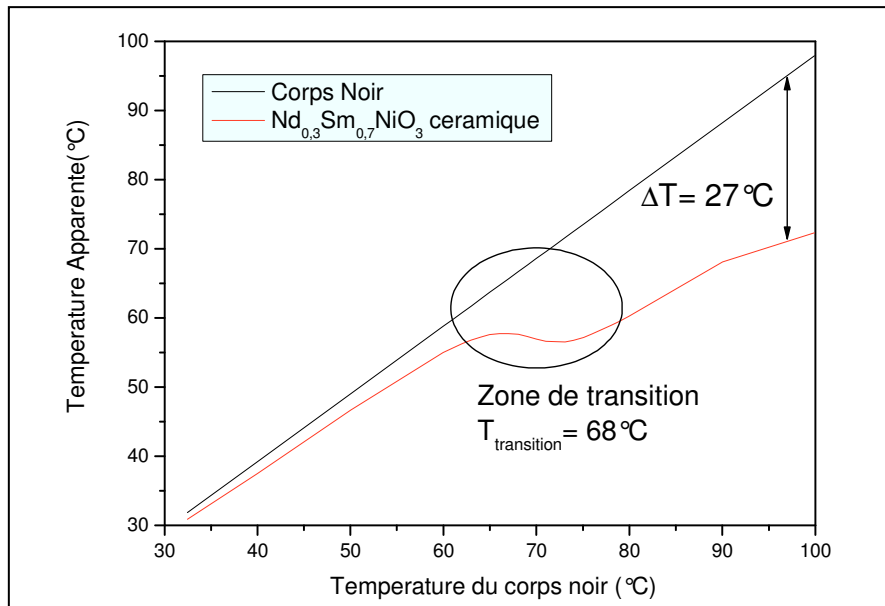


Figure 72: Evolution de la température apparente de la céramique en fonction de la température réelle

Le comportement décrit lors de l'interprétation des images de thermographie infrarouge est explicité par la Figure 73. Au début de la mesure, le comportement de l'échantillon est comparable à celui du corps noir. Puis le comportement de la céramique évolue vers une stabilisation de la température apparente alors que la température appliquée continue d'augmenter, on se trouve dans la zone de transition métal – isolant. Après cette zone, le chauffage apparent de l'échantillon reprend. Maintenu 10 minutes avec une température de 100°C, l'échantillon possède une température apparente de 73°C soit une différence de 27°C.

La thermo – imagerie permet de mettre en évidence le comportement thermochrome de l'échantillon. Cependant, cette mesure ne permet pas de déterminer l'émissivité de l'échantillon en fonction de la température. Pour cela, il faudrait tenir compte de l'émissivité et de la réflectance multiples du fond ainsi que du comportement des autres objets présents dans la scène infrarouge.

4. Conclusions par rapport aux mesures sur la céramique Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃

Cette étude sur l'effet thermo – optique de la céramique Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃ a permis de montrer les potentialités de ce matériau pour la réalisation de revêtement à émissivité variable dans l'infrarouge. Sur le tableau 2, qui compare la température de transition, la longueur

d'onde de contraste maximum ainsi que le contraste en réflectance sur la bande III de la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ et de différents composés thermochromes. Ce tableau comparatif montre que les propriétés thermo – optique de la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sont comparables à celles des autres composés.

Composé	Température de transition	λ où le contraste est maximum	Contraste en Bande III	Références
VO_2 film mince	68°C	2.5 μm	$\Delta R_{20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}} : 50\%$	87, 88
VO_2 poudre	68°C	2.5 μm	$\Delta R_{20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}} : 25\%$	
$\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ céramique	-13°C	14 μm	$\Delta R_{-173^\circ\text{C} - 67^\circ\text{C}} : 27\%$	89
NdNiO_3 film mince	-63°C	11 μm	$\Delta R_{-196^\circ\text{C} - 77^\circ\text{C}} : 25\%$	90, 91, 92
$\text{Nd}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{NiO}_3$ film mince	37°C	11 μm	$\Delta R_{-196^\circ\text{C} - 77^\circ\text{C}} : 25\%$	
$\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ céramique	68°C	10 μm	$\Delta R_{5^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}} : 26\%$	

Tableau 9 : Contaste en reflectance sur une gamme de temperature (ΔR), Température de transition et longueur d'onde où le contraste infraouge est maximum pour la céramique $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$, VO_2 sous forme de film mince, poudre de VO_2 , céramique de composition $\text{Sm}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$, NdNiO_3 et $\text{Nd}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{NiO}_3$ sous forme de film mince.

D'autre part, dans le cadre de ce travail de thèse, les résultats obtenus sur la céramique vont servir de référence afin de pouvoir comparer les potentialités des poudres, des composites et des matériaux hybrides.

C. Etude des poudres de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé les caractérisations structurales de deux lots de poudres, l'un synthétisé sous une pression de 175 bars d'oxygène alors que l'autre était synthétisé sous une pression de 20 bars. A l'issue de ces caractérisations, il était possible de conclure à la synthèse d'une structure identique sous 20 bars et 175 bars d'oxygène. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés thermo – optiques des ces poudres. Pour cela, nous étudierons, dans un premier temps, l'influence de la pression d'oxygène sur les propriétés optiques puis nous nous intéresserons au comportement optique des poudres dispersées dans une matrice inorganique et organique.

1. Influence de la stoechiométrie en oxygène sur le comportement optique des poudres

Pour caractériser le comportement optique des deux poudres décrites précédemment, nous allons réaliser différentes caractérisations (mesures de réflexion hémisphérique directionnelle, mesures de transmission collimatée). Après une étape préliminaire détaillant le protocole de mise en forme pour les mesures de réflexion hémisphérique directionnelle, nous présenterons les résultats issus de cette première caractérisation. Ensuite, nous aborderons les mesures de transmission collimatée, qui nous permettent d'étudier l'influence de la stoechiométrie en oxygène sur une gamme de température beaucoup plus large que les mesures de réflexion hémisphérique directionnelle.

i Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle sur les poudres compactées

a) Etape préliminaire

Pour réaliser ces mesures, il est indispensable de compacter les poudres suivant le même protocole, cette étape préliminaire consiste à décrire le protocole employé.

La **Figure 74** montre deux spectres de réflectance hémisphérique directionnelle de poudres de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$, l'une tassée manuellement et l'autre compactée uniaxialement avec une force de 15 tonnes. L'application d'une pression de compaction élevée diminue la diffusion liée à la rugosité et / ou la porosité en surface augmentant ainsi la réflectance hémisphérique directionnelle. L'influence de la contrainte mécanique sur des mesures de réflectance de pastilles de VO_2 a été étudiée par Frederic Guinneton⁹³ et a conclu au même résultat.

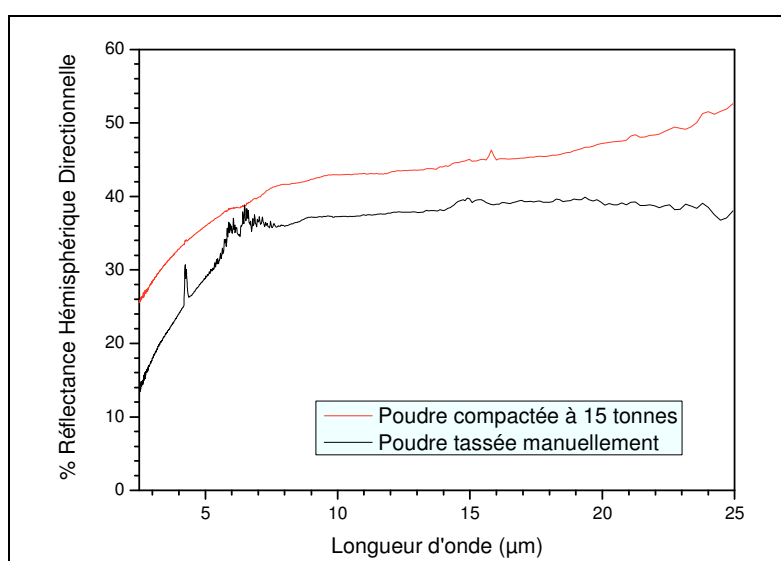


Figure 74: Mesures de réflectance d'une poudre de nickelate de terre - rare dispersée et une poudre compactée

Par conséquent, pour réaliser les pastilles de poudre de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$, nous avons utilisé 1.5g de poudre que nous avons compacté à l'aide d'un moule de diamètre 25mm avec une force de 15 tonnes (ce qui correspond à 30,5 kg/mm²).

b) Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle sur les poudres compactées

- - Analyse spectrale

Les mesures de réflectance hémisphérique directionnelle en température des poudres compactées sous 15 tonnes, en suivant le protocole décrit précédemment, et de la céramique sont présentées à la **Figure 75**.

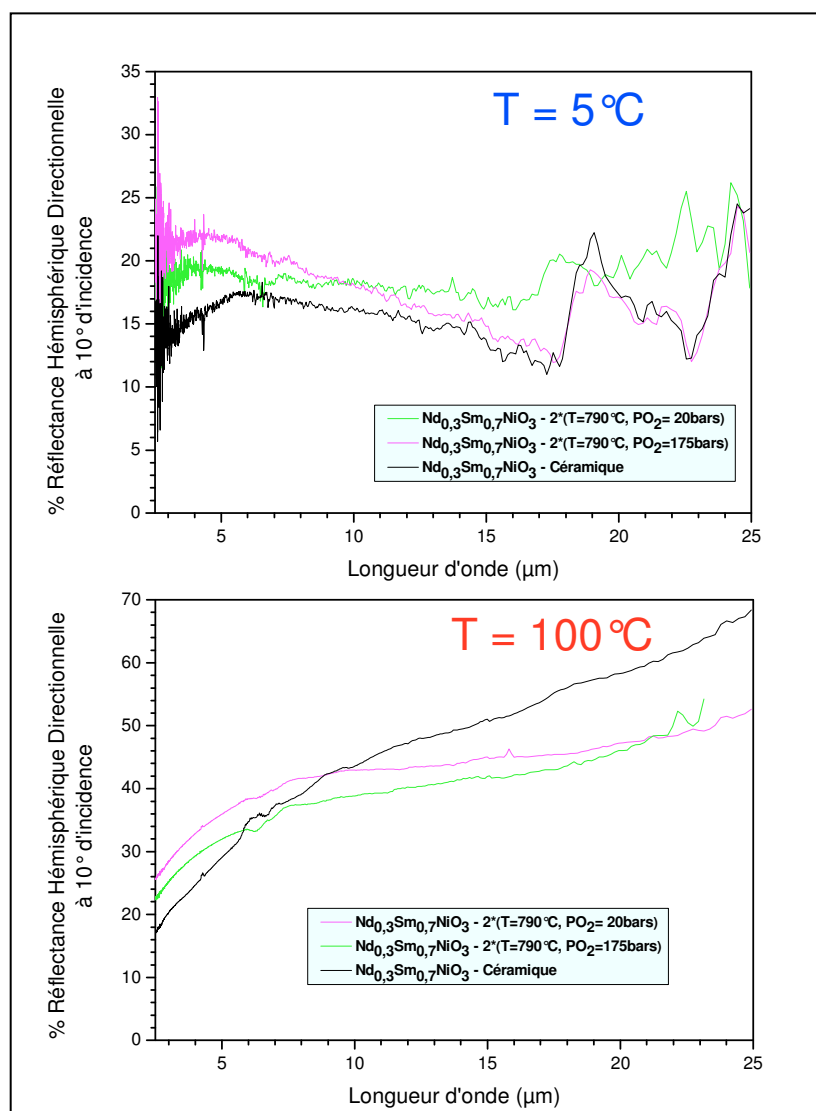


Figure 75: En haut mesures de réflectance hémisphérique directionnelle à 5°C des poudres de nickelate de terre - rare synthétisées sous 20 bars ou 175 bars. Pour comparaison, le spectre de la céramique à la même température est également présent. En bas : mesures de réflectance hémisphérique directionnelle à 100 °C des poudres de nickelate de terre - rare synthétisées sous 20 bars ou 175 bars. Pour comparaison, le spectre de la céramique à la même température est également présent.

A basse température, l'allure des spectres de la poudre synthétisée sous 175 bars est similaire à celle de la céramique. La position des phonons situés dans la gamme 17 – 25μm est identique. La poudre synthétisée à 20 bars présente des bandes de phonons moins bien

définies à des positions différentes de celles observées pour le spectre à 175 bars. Cependant, le niveau de réflectance des trois spectres est sensiblement le même en tenant compte du fait que la mesure est moyennée sur 2 spectres uniquement dans le but d'éviter un échauffement de l'échantillon par la source corps noir focalisée sur l'échantillon.

A 100°C, on remarque une différence des niveaux de réflectance qui peut être attribuée soit à une différence de porosité de surface entre les deux pastilles, qui serait plus importante dans le cas de la poudre synthétisée à 20 bars, soit au fait que le matériau synthétisé à 20 bars n'ait pas transité totalement dans son état métallique. En effet, dans le chapitre précédent, des observations à l'aide du microscope électronique à transmission avaient montré des différences de contraste attribuables à des déficits locaux en oxygène.

Une étude de la résistivité en fonction de la température pour des céramiques de composition $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ ($0.06 < \delta < 0.2$), menée par Nikulin et al.⁹⁴, a montré qu'un léger déficit en oxygène pouvait avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques des nickelates de terre – rare. En effet, la figure 76 illustre l'influence du taux d'oxygène dans la structure $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ sur les propriétés électriques des céramiques : une céramique $\text{NdNiO}_{2,94}$ possède une transition métal – isolant beaucoup plus abrupte qu'une céramique $\text{NdNiO}_{2,90}$.

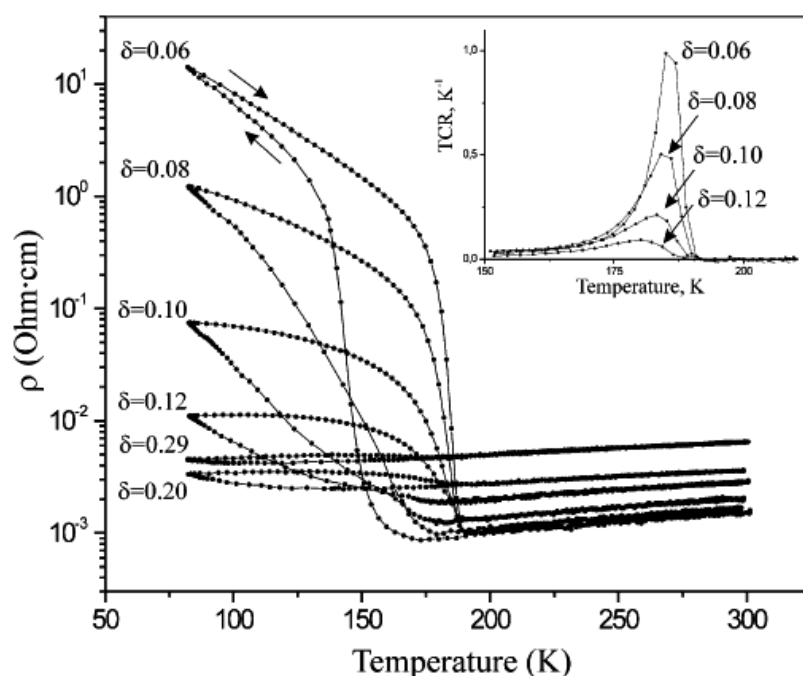


Figure 77: Evolution de la résistivité en fonction de la température de composés $\text{NdNiO}_{3-\delta}$

L'analyse du spectre de réflexion hémisphérique directionnelle semble montrer que le matériau synthétisé sous une pression de 20 bars d'oxygène n'est pas équivalent au matériau

synthétisé sous 175 bars d'oxygène. En effet, on observe quelques différences, notamment au niveau de la position des bandes de phonons, qui permettraient d'envisager des défauts d'oxygène dans le matériau synthétisé à 20bars. Cette observation est cohérente avec les hypothèse d'un déficit en oxygène déjà évoqué dans les analyses en microscopie électronique en transmission et de calorimétrie différentielle à balayage (chapitre 3).

Au niveau des propriétés thermochromes, un déficit en oxygène peut avoir pour conséquence une transition métal isolant moins abrupte ainsi qu'une dégradation du contraste.

- - Evaluation des propriétés thermo-optiques

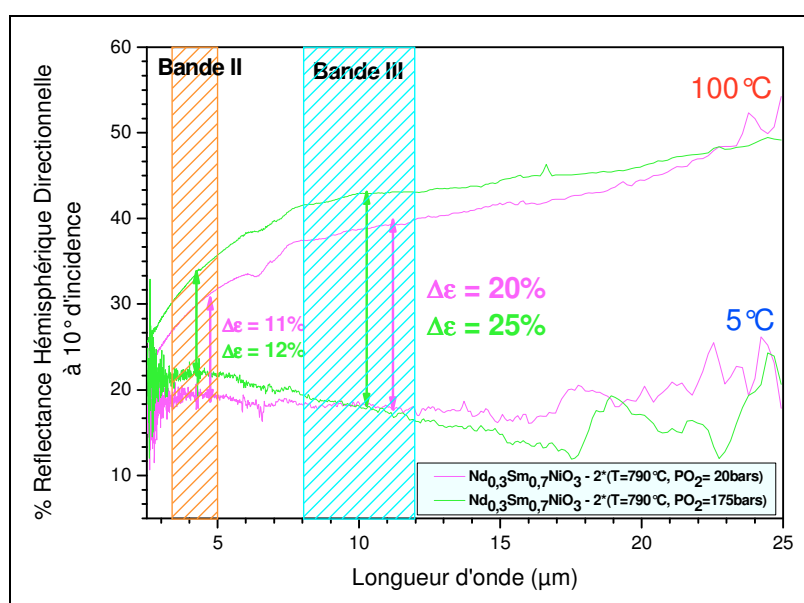


Figure 78: Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle à 5°C et 100°C des poudres synthétisées sous 20 bars ou 175 bars de pression d'oxygène.

La Figure 78 permet de comparer les propriétés thermo – optiques des deux types poudres. Tout d'abord, on remarque que les deux poudres possèdent toutes les deux un comportement thermochrome dans les bandes II et III du domaine infrarouge. Les contrastes calculés (les calculs sont identiques à ceux réalisés sur la céramique) dans les deux bandes entre 5°C et 100°C sont indiqués sur la figureFigure 78 et regroupés dans le tableau 10 afin d'être comparés aux contrastes observés sur la céramique.

Composé	$\Delta R_{5^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}}$	$\Delta R_{5^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}}$
	Bande II	Bande III
Poudre 175 bars	12%	25%
Poudre 20 bars	11%	24%
Céramique	12%	25%

Tableau 11 : Contraste entre 5°C et 100°C de la réflectance hémisphérique directionnelle intégrée en bande II et bande III pour les trois échantillons : les poudres synthétisées à 20 bars ou 175 bars et la céramique.

Par comparaison avec les mesures réalisées sur la céramique, les poudres compactées possèdent des potentialités identiques pour la poudre synthétisée sous 175 bars ou légèrement inférieures pour la poudre synthétisée sous 20 bars. Bien que l'allure des spectres à basse température laisse entrevoir une différence d'origine structurale (position des bandes de phonons différentes) entre la poudre synthétisée sous 20 bars et celle synthétisée sous conditions plus oxydantes, la poudre recuite sous 20 bars présente un comportement thermochrome et des valeurs de contrastes similaires à ceux mesurés pour des poudres oxydées sous une pression environ 9 fois plus élevée, Ce qui rend ce protocole de synthèse très intéressant pour les applications visées.

ii Mesures de spectroscopie infrarouge en transmission

La réalisation de mesures de spectroscopie infrarouge en transmission nécessite de diluer les poudre dans une matrice transparente dans le domaine infrarouge étudié (2,5 – 25 μm). Nous avons choisi de disperser nos poudre dans du bromure de potassium (KBr). Une étape préliminaire à permis de déterminer la concentration en poudre nécessaire à la réalisation de spectres exploitables.

1. Etape préliminaire

Pour réaliser ce type de mesures, nous avons choisi de diluer les pigments thermochromes dans une matrice de KBr. Cette étape préliminaire a été réalisée sur des pigments de composition $\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{NiO}_3$ ($T_{\text{transition}} = 30^{\circ}\text{C}$), ce qui explique qu'à température ambiante,

l'allure des spectres ne soit pas la même dans l'étude préliminaire et les résultats suivants présentés sur la composition $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ Le pourcentage massique de $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$ dilué dans le bromure de potassium a été déterminé en réalisant une étude de la transmittance collimatée infrarouge en fonction du pourcentage massique de pigment pour des pastilles d'une masse d'1 g et de diamètre 25 mm (Figure 79).

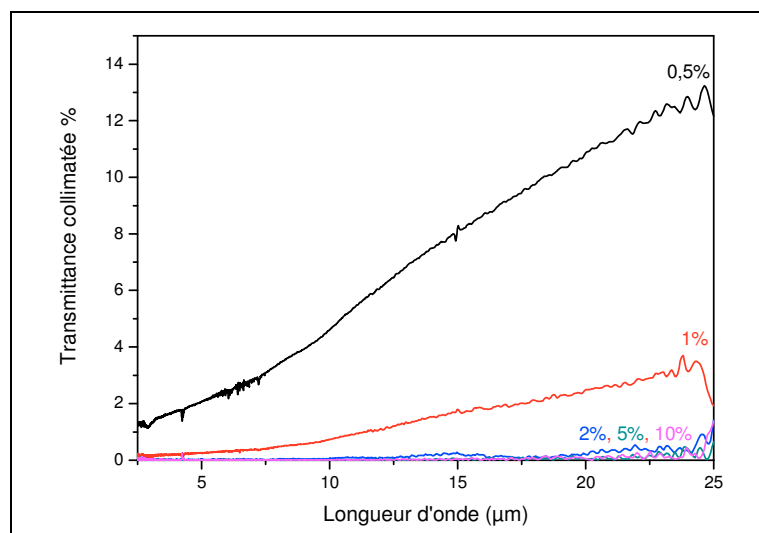


Figure 80: Spectres de transmittance collimatée de pastille de KBr / $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$ avec différents pourcentage massique de $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$

Sur la figure 81, on remarque que, pour des pourcentages massiques élevés de pigments thermochromes, la transmittance collimatée est nulle. En diminuant le taux de pigment actif, la transmittance collimatée augmente de telle sorte qu'à 0.5% massique, la valeur de transmittance à 25μm dépasse les 10%. Une diminution de la masse de la pastille de 1g à 0,75g a permis d'obtenir les spectres présentés dans les paragraphes suivants.

2. Mesures de transmission collimatée sur les poudres dispersées dans du KBr

Afin d'évaluer les potentialités des poudres comme pigments actifs, nous avons réalisé des composites de bromure de potassium et de pigment thermochrome. Les pastilles ont ensuite été réalisées suivant le protocole employé dans la partie précédente.

Une pastille composée de céramique broyée et mélangée à du KBr a été réalisée dans le but de servir de référence pour ces mesures.

La figure 15 présente les spectres de transmission collimatée à -150°C et à 100°C des trois pastilles réalisées. Le spectre de la matrice KBr est également présenté.

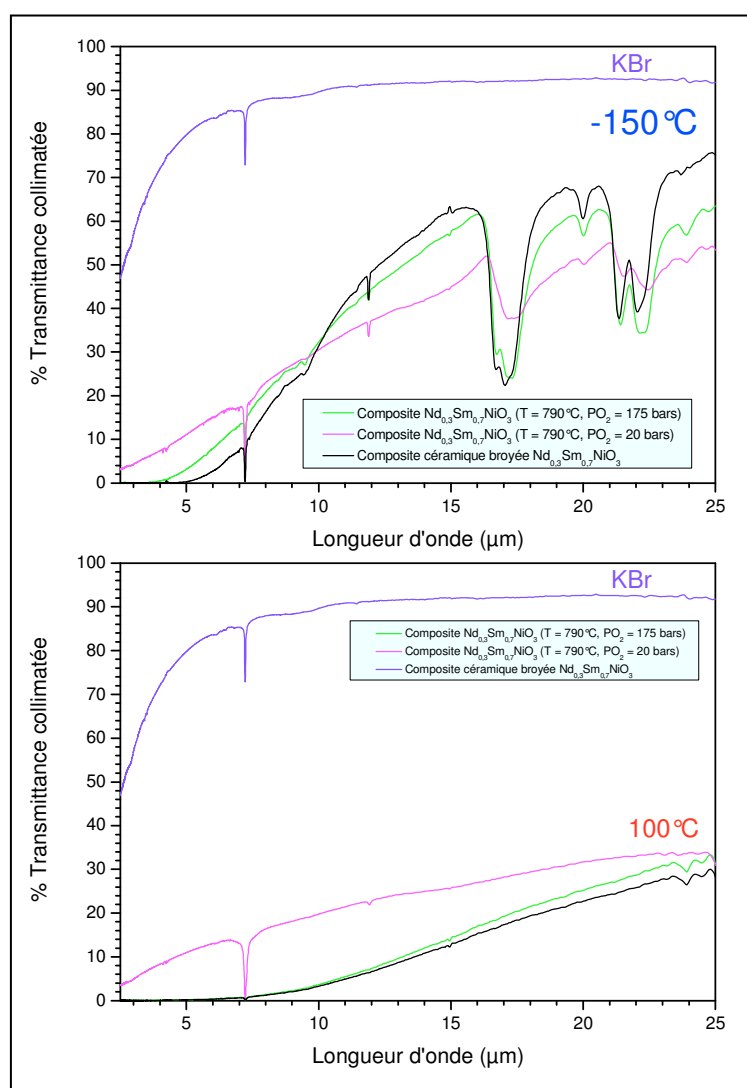


Figure 82: Spectres de transmittance collimatée des poudres de nickelates de terre - rare diluées dans du KBr

A -150°C , les échantillons sont dans l'état semi – conducteur. Sur les trois spectres composés de pigments thermochromes, la présence de deux principales bandes d'absorption est observée: l'une située à $17\mu\text{m}$ et une autre, constituée de deux composantes, positionnée aux environs de $22\mu\text{m}$. Ces bandes sont attribuables aux modes de vibration de l'octaèdre NiO_6 . Le mode d'élongation de $\nu_{\text{Ni-O}}$ se trouve à $17\mu\text{m}$ alors que le mode de déformation $\delta_{\text{Ni-O}}$ se situe vers $22\mu\text{m}$. La présence de deux bandes d'absorption pour le mode

de vibration (situé à 22 μ m) peut être caractéristique de la déformation de la structure Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃^{xvi} par rapport à la pérovskite idéale³⁵

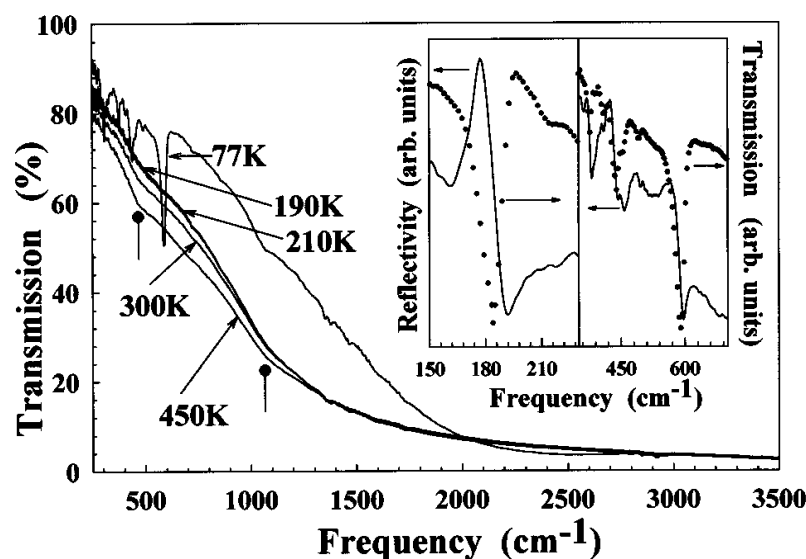


Figure 83: Spectre de transmission de NdNiO₃ issue de la publication de Massa *et al*³⁵

L'allure des spectres de la poudre synthétisée à 175 bars est similaire à celle du spectre de la céramique. Les deux spectres présentent deux contributions pour la bande d'absorption située à 17 μ m et pour la bande située à 22 μ m. Le spectre de la poudre synthétisée sous 20 bars présente quelques différences :

- Bandes d'absorption situées à 17 μ m et 22 μ m sont moins intenses.
- Le doublet, présent à 22 μ m dans les deux autres pastilles, est moins bien défini.

Le tableau 5 présente la longueur d'onde à -150°C des modes de vibration Ni - O pour la céramique, la poudre recuite sous 175 bars et la poudre recuite sous 20 bars.

Composés	$\nu_{\text{Ni-O}}$ (μm)	$\delta_{\text{Ni-O}}$ (μm)
Céramique	Doublet : 16.69 et 17.03	Doublet : 21.32 et 22.07
Poudre recuite sous 175 bars	Doublet : 16.72 et 17.21	Doublet : 21.41 et 22.22
Poudre recuite sous 20 bars	Singulet : 17.36	Doublet : 21.50 et 22.52

^{xvi} La déformation de la structure RNiO₃ est quantifiée par le facteur de Goldsmith (ou facteur de tolérance) qui compare les distances ioniques Ni - O et R - O et s'exprime de la manière suivante :

$$t = \frac{d_{\text{R-O}}}{\sqrt{2}d_{\text{Ni-O}}}.$$

Dans le cas de la pérovskite cubique idéale, le facteur de Goldsmith vaut 1. Pour NdNiO₃, $t = 0.9711$; pour SmNiO₃, $t = 0.9642$ et pour Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃, $t = 0.9663$.

Tableau 12: Longueur d'onde à -150°C des modes de vibration Ni - O pour la céramique, la poudre recuite sous 175 bars et la poudre recuite sous 20 bars.

Le tableau précédent permet de comparer les trois échantillons. On remarque que, pour l'échantillon recuit sous 20 bars d'oxygène, la bande d'absorption $\nu_{\text{Ni-O}}$ est constituée d'un singulet alors que les autres échantillons possèdent deux contributions et que les longueurs d'onde des modes de vibration sont plus élevées pour cet échantillon.

La présence de des deux contributions pour les modes $\nu_{\text{Ni-O}}$ et $\delta_{\text{Ni-O}}$ a été observée dans la littérature sur les composés $\text{Sm}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_3$ et $\text{Eu}_{0,15}\text{Nd}_{0,85}\text{NiO}_3$, qui possédaient les meilleures propriétés thermochromes parmi les échantillons considérés. De plus, dans sa thèse, Fabien Capon évoquait la possibilité de relier la fréquence du mode de déformation de la liaison Ni - O ($\nu_{\text{Ni-O}}$) à l'état d'oxydation du composé. En effet, une meilleure oxydation créerait des liaisons Ni - O plus énergétiques rendant ainsi les distances interatomiques Ni - O plus courtes et donc les longueurs d'onde de vibration plus petites. A la vue des résultats obtenus, l'interprétation de Fabien Capon serait en accord avec un déficit en oxygène de la poudre synthétisée à 20 bars. De plus, la présence de ce doublet situé à 22 μm semblerait être représentative du degré d'oxydation de la poudre synthétisée.

A 100°C, les spectres montrent que les échantillons sont dans l'état métallique. L'allure des spectres de la céramique et de la poudre synthétisée sous 175 bars sont similaires. Par contre, le spectre de la poudre recuite sous 20 bars est différent. En effet, sur la gamme de longueur d'onde étudiée, la transmittance ne s'annule pas et est plus élevée que pour les autres échantillons, ce qui est cohérent avec une différence structurale entre les deux types de poudres.

3. Quantification de l'effet thermochrome

L'effet thermochrome peut être quantifié en suivant l'évolution, sur la bande III (8 – 12 μm) de la transmittance collimatée intégrée^{xvii}.

^{xvii} L'effet thermochrome sur la bande II n'a pas pu être comparé entre les échantillons car seule la pastille composée de poudre recuite sous 20 bars présente un effet thermochrome dans cette gamme spectrale.

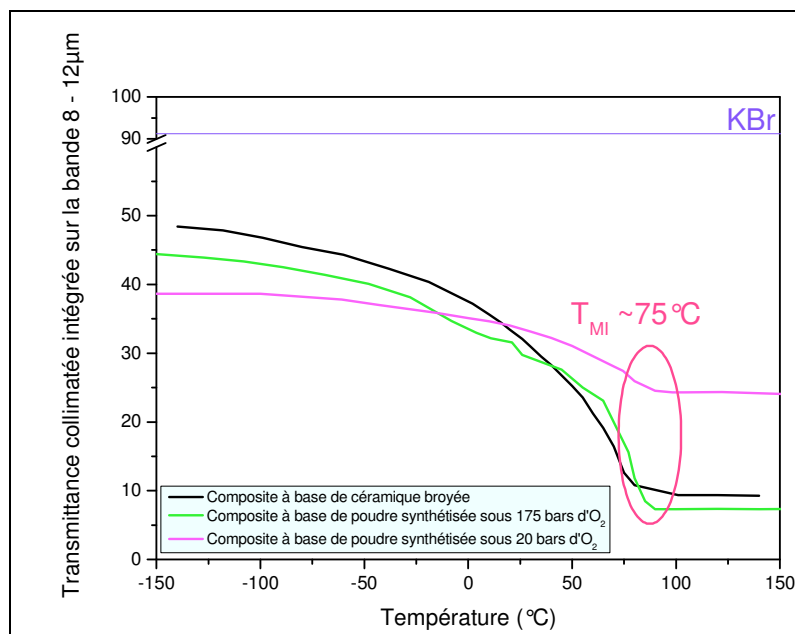


Figure 84: Quantification de l'effet thermochromes des poudres diluées dans du KBr

Sur chaque courbe, présentée à la Figure 84, on peut identifier le passage de l'état semi – conducteur, où la transparence du matériau au rayonnement infrarouge est maximale, à l'état métallique où la transmittance est minimale.

La température de transition métal – isolant est identique pour les trois composites, elle est de l'ordre de 75°C. La température de transition métal – isolant définie à partir de cette courbe est supérieure à celle déterminée par les résultats précédents sur la céramique, ceci peut être dû à différents éléments extérieurs comme la configuration du système de chauffage (plaque chauffante dans le cas de la caméra thermique, chauffage dans un cryostat dans le cadre des mesures de spectroscopie en transmission).

L'interprétation de la Figure 84 nécessite de prendre quelques précautions. En effet, si on peut considérée que les poudres synthétisées à 20 bars ou 175 bars ont la même granulométrie, la taille des grains de la poudre issue de la céramique broyée peut être différente. Cette possible différence de granulométrie peut entraîner des phénomènes de diffusion du rayonnement infrarouge qui ne sont pas quantifiés dans le cadre de mesures de transmittance collimatée. La comparaison des spectres de la Figure 84 montre que l'effet thermochrome de la poudre synthétisée sous 175bars est similaire à la céramique. Par contre, la poudre synthétisée sous des conditions moins oxydantes présente une efficacité thermochrome inférieure, ce qui est en accord avec un déficit en oxygène avec la structure.

iii Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle infrarouge sur les poudres dispersées dans du KBr

Nous avons également réalisé des mesures de réflectance sur ces composite (figure 17). Sur les spectres, nous observons une fine bande d'absorption matérialisée par * attribuable au bromure de potassium. Ces mesures montrent un léger effet thermochrome des composites. Les contrastes thermochromes en bande III ont été calculés de la même manière que dans la partie précédente, ils sont de l'ordre de quelques pourcents (3% pour la céramique, 2.5% pour la poudre recuite à 175 bars et 2% pour la poudre recuite sous 20 bars). Frédéric Guinetton, pendant son travail de thèse⁹³, a réalisé des composites de VO₂ / peinture corps noir, dont les contraste thermochrome mesurés en réflectance hémisphérique directionnelle était également de l'ordre de quelques pourcents.

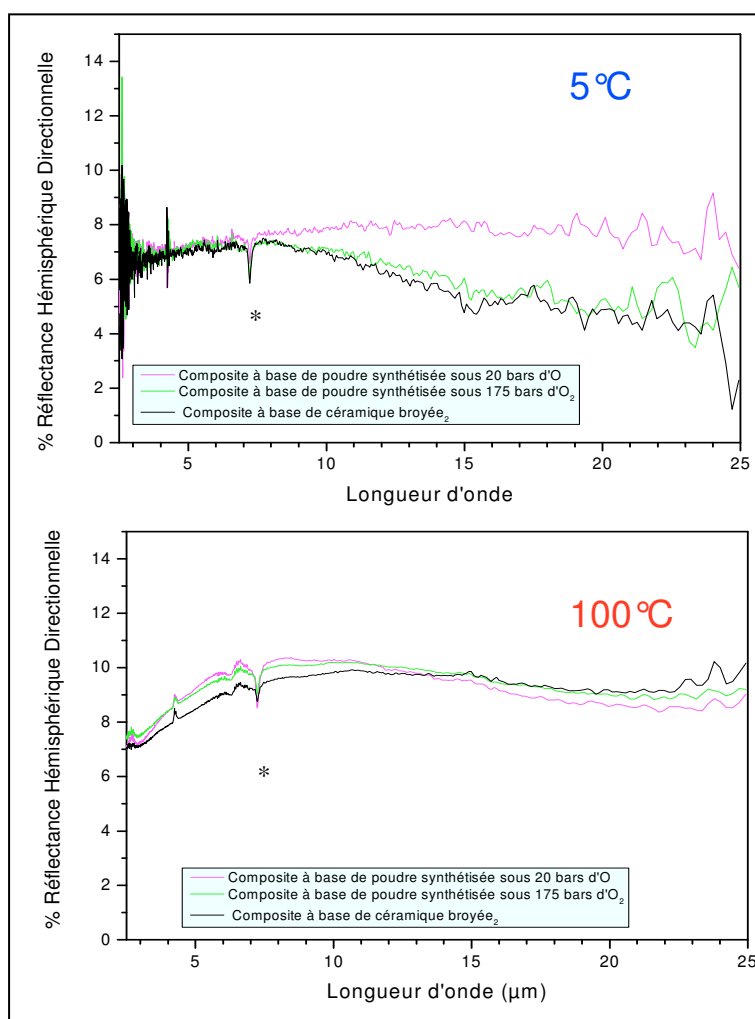


Figure 85: Spectres de réflectance hémisphérique directionnelle de composite KBr / pigment thermochrome à 0.5% massique. En haut, les spectres à 5°C ; En bas, les spectres à 100°C.

L'allure et le niveau des spectres réalisés à haute température sont semblables pour les trois échantillons. Par contre, les spectres à basse température sont similaires à basse longueur d'onde mais ils divergent avec l'augmentation de la fréquence. Cet écart de l'ordre de quelques pourcents peut être dû à la faible accumulation de spectres (2 spectres) à cette température, nécessaire afin d'éviter l'échauffement de l'échantillon par la source corps noir focalisée. Ce faible nombre d'accumulation entraîne un bruit de fond plus important et des incertitudes plus grandes sur les spectres.

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge en réflexion et en transmission ont permis de mettre en évidence l'influence de la pression d'oxygène durant la synthèse sur les propriétés infrarouges. En effet, même si l'objet du travail de thèse reste l'évaluation des propriétés thermo – optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$, les caractérisations par spectroscopie infrarouge sur les deux lots de poudres ont permis de révéler des anomalies sur les spectres de la poudre synthétisées dans les conditions moins oxydantes. Ces différences, attribuables soit au taux d'oxydation du matériau soit à la pression d'oxygène qui engendrerait une différence de structure, ont été révélées par la spectroscopie infrarouge alors que les techniques de caractérisations structurales (Diffraction des rayons X et Analyse thermogravimétrique) n'étaient pas en mesure de les dévoiler.

Au niveau des potentialités thermo – optiques, la poudre synthétisée sous une pression de 20 bars possède un comportement thermochrome avec des valeurs de contrastes similaires à ceux de la poudre recuit sous une pression d'oxygène 9 fois plus élevée. Ce qui rend ce protocole de synthèse très intéressant pour un transfert industriel.

2 Comportement optique des poudres dispersées dans une matrice inorganique et organique

Dans ce paragraphe, qui complète l'étude préliminaire réalisée sur les poudres (paragraphe précédent), nous allons nous intéresser au comportement optique des pigments de nickelate de terre – rare dispersés dans deux types de matrice. Tout d'abord, nous étudierons les propriétés de composite à base de pigment actif et bromure de potassium. Ensuite, nous nous intéresserons à la synthèse et la caractérisation de film hybride.

1. Matrice inorganique

L'objectif de ce paragraphe était de dégager des tendances par rapport à la quantité de pigment thermochrome nécessaire pour obtenir un contraste. Des mesures de réflectance hémisphérique directionnelle ont été réalisées sur des pastilles KBR / $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ avec des taux de charge en pigments thermochromes variant de 1% à 20%^{xviii}. Les pastilles de diamètre 25mm sont réalisées suivant le protocole expliqué dans les parties précédentes. La masse de chaque pastille est de 1,5g, de sorte que l'échantillon soit suffisamment opaque pour que la transmittance soit nulle. La figure 86 montre qu'à partir d'un taux de charge de 1% massique en pigment thermochrome, la transmittance est nulle et le matériau opaque.

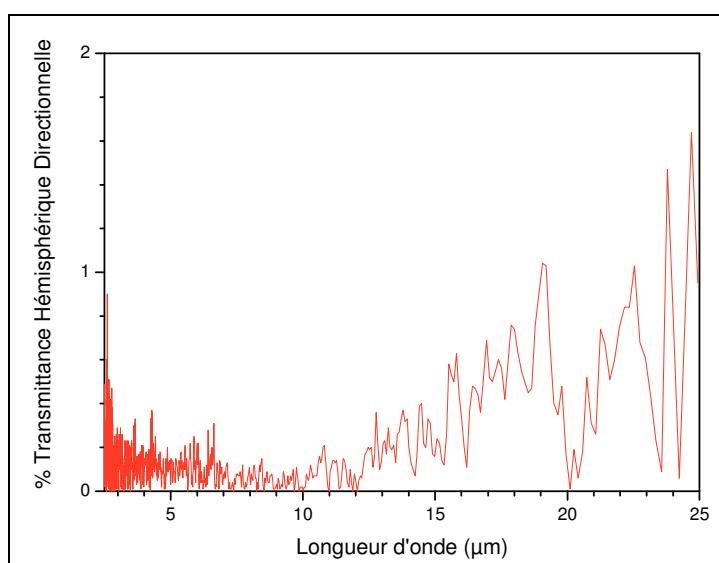


Figure 87 : Transmittance hémisphérique directionnelle à 0° d'incidence du composite constitué de 1% massique de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$.

La figure 19 présente les spectres à 5°C et 100°C de 4 pastilles dont le pourcentage massique en pigment thermochrome varie de 1% à 20%. Les composites possèdent tous un comportement thermochrome. On remarque, qu'à 5°C ou à 100°C, le niveau de réflectance augmente avec la masse de pigment thermochrome dans la pastille.

^{xviii} La réalisation de composites avec des taux de charge supérieur à 20% massique s'est avérée délicate car les pastilles n'avaient aucune tenue mécanique.

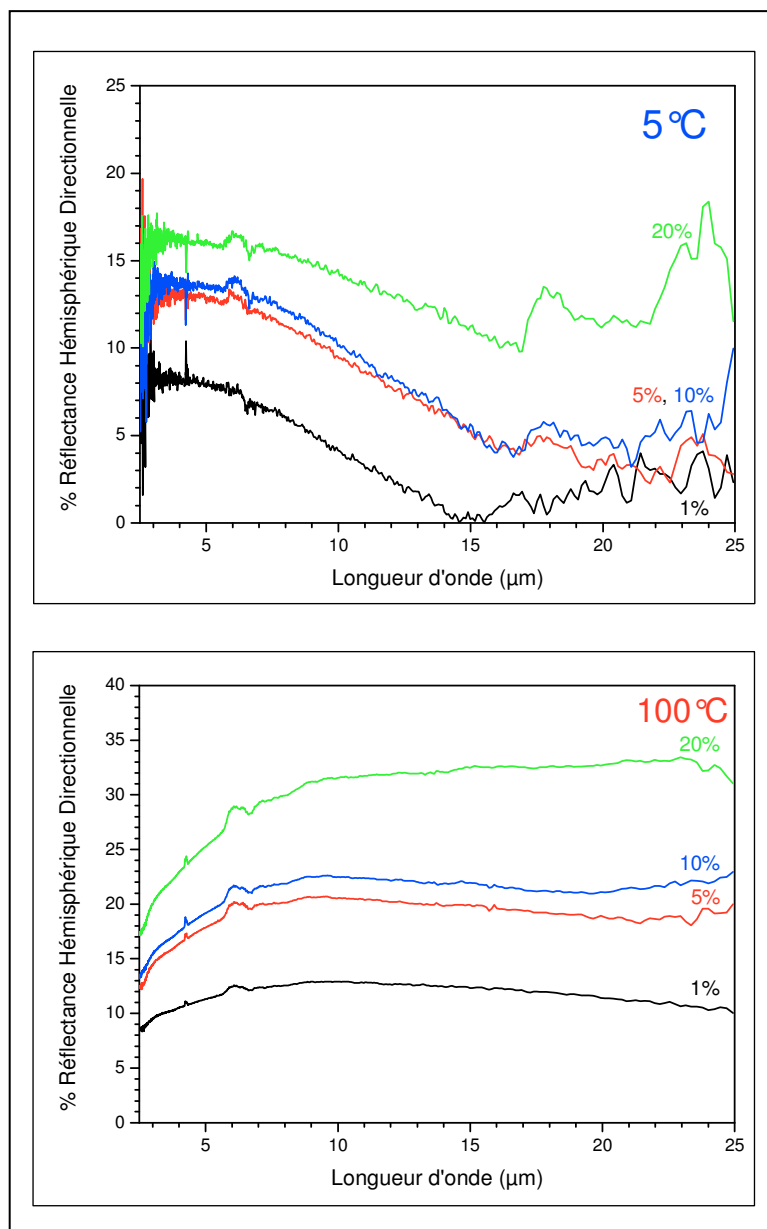


Figure 88: Spectres de réflectance hémisphérique directionnelle à 10° d'incidence de pastilles de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3 / \text{KBr}$ avec différents taux de charge en pigments actifs. *En haut* : Spectres à 5°C, *en bas* : Spectres à 100°C.

Il est possible de calculer, de la même manière que dans les paragraphes précédents, le contraste thermochrome de chaque pastille. Les échantillons étant opaques au rayonnement infrarouge, le contraste en réflectance est équivalent au contraste en émissivité.

Taux de charge en pigment thermochrome	$\Delta\epsilon$ Bande II	$\Delta\epsilon$ Bande III
1%	2,31%	8,62%
5%	3,40%	10,93%
10%	3,80%	12,13%
20%	6,78%	17,15%
100%	12%	25%

Tableau 13 : Contraste thermochrome en bande II et bande III en fonction du taux de charge en pigment thermochrome.

Le tableau 6 montre une évolution en bande II et en bande III du contraste thermochrome avec l'augmentation du taux de pigment actif dans la pastille. Il est possible de tracer la courbe de l'évolution du contraste en fonction de la concentration en thermochrome.

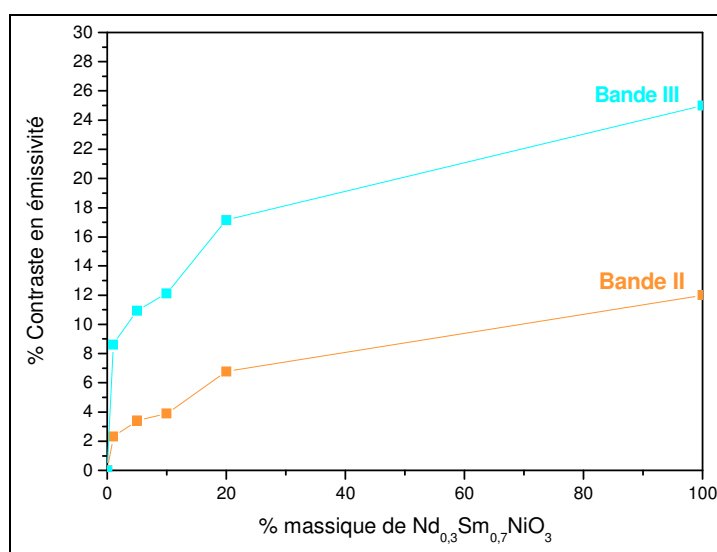


Figure 89: Evolution du contraste en bande II et bande III en fonction du taux de charge en pigment thermochrome

L'évolution du contraste en bande II et bande III est identique bien que les valeurs mesurées soient plus élevées en bande III. On observe pour des taux de charge faible une augmentation rapide du contraste thermochrome pour ensuite obtenir une valeur seuil. Une évolution semblable du contraste thermochrome en fonction de la quantité de matériau actif a été observée par Saitzek et al ⁹⁵, sur des couches minces de VO_2 déposées par pulvérisation radio

fréquence sur un substrat de silicium, et par Ammar et al.⁹⁶, sur des poudres de $\text{Sm}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ dispersées dans du polymère.

Bien qu'il nous ait été impossible de réaliser des composites pigment actif / KBr avec des taux de pigments actifs supérieurs à 20% massique, la figure 18 ainsi que les études menées par S. Saitzek et M – R. Ammar suggèrent la possibilité de réaliser des composites aux potentialités thermochromes semblables à celle de la poudre compactée.

2. Réalisation de composite pigment thermochromes / polymère.

Après avoir caractérisé les pigments thermochromes, nous avons essayé de réaliser des composites thermochromes en utilisant une matrice organique par enduction centrifuge (spin coating).

a) Synthèse des films composites

- En utilisant la technique du spin coating

La première étape à consister à choisir un polymère ne présentant pas de bande d'absorption dans la gamme spectrale où le pigment thermochrome était actif. Une recherche bibliographique nous a conduit à envisager comme polymères : le poly(styrène co acrylonitrile) dont les spectres infrarouges en transmission sont présentés ci – après :

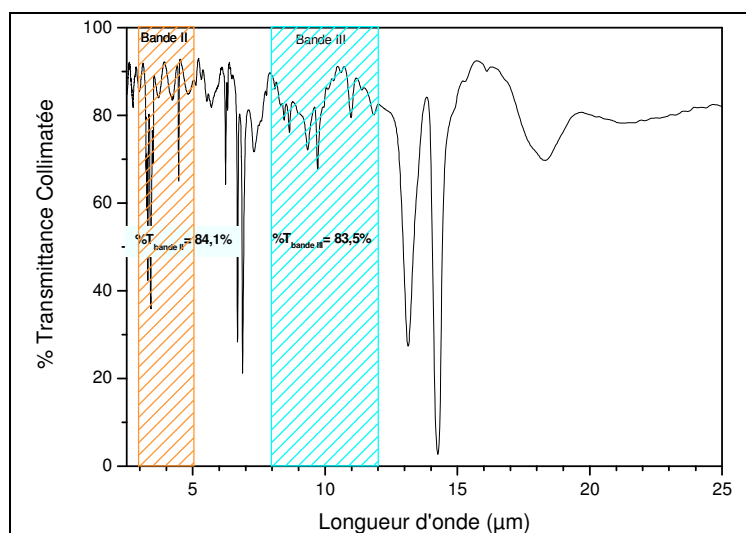


Figure 90: Spectre infrarouge du poly(styrène - co - acrylonitrile)

La procédure consistait à réaliser une solution liquide de polymère / solvant / pigment thermochrome dont une quantité serait ensuite déposée sur un substrat. Le spin coating

assurant la formation d'une couche homogène. Les premières couches ont été réalisées avec des concentrations en pigments thermochromes variables. Cependant, les couches ainsi réalisées ne présentaient aucun comportement thermochrome. Nous avons donc réalisé un spectre de diffraction électronique de la couche hybride contenant 90%massique de thermochrome par rapport au polymère.

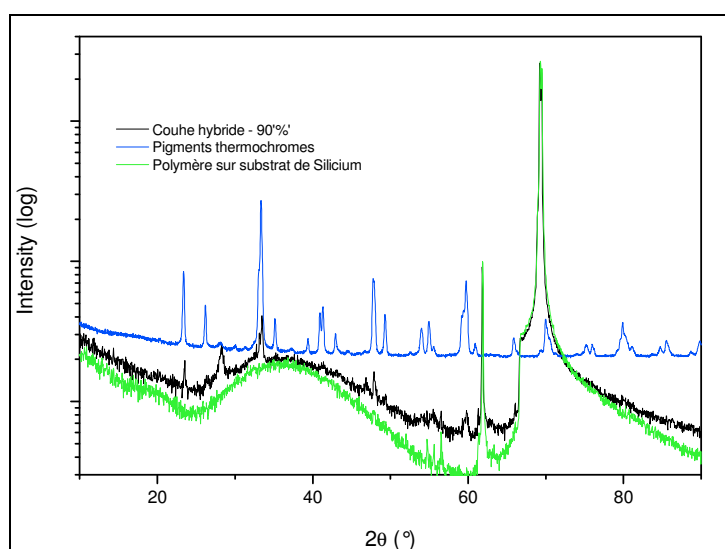


Figure 91: Spectres de diffraction des rayons X d'une couches hybride, du polymère seul et de la poudre thermochrome

Sur ce spectre, nous remarquons que la structure cristalline du pigment thermochrome n'est pas maintenue dans la couche hybride. En effet, une étude en diffraction des rayons X (figure 23) du comportement de la poudre thermochrome dans différents types de solvant a conclu à la décomposition du pigment. Par conséquent, la technique de l'enduction centrifuge n'était plus adaptée.

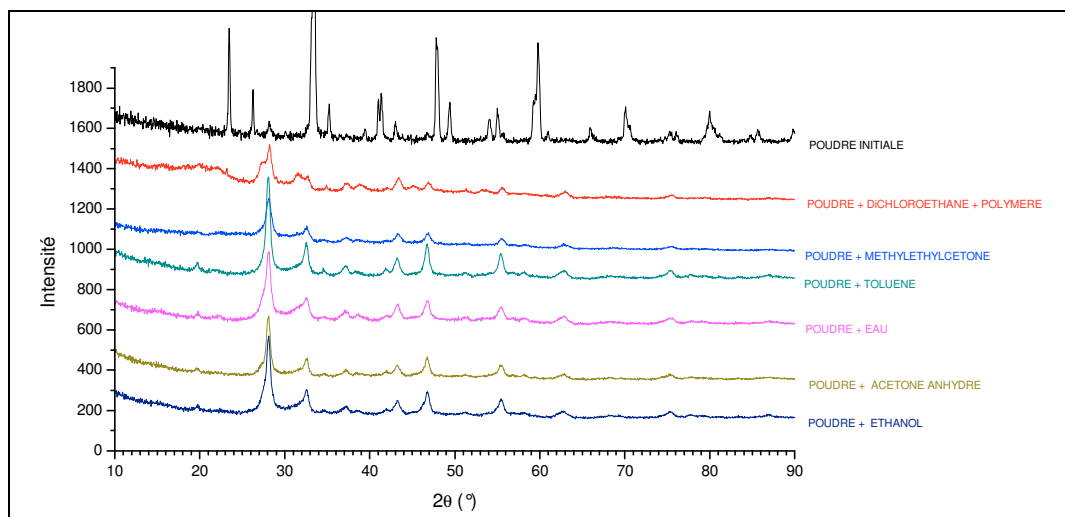


Figure 92: Evolution du diagramme de rayon X de la poudre thermochrome immergée dans différents solvants

- Utilisation de la technique de compression à chaud^{xix}

Nous nous sommes donc orientés vers une technique de formation de film mince sans solvant en utilisant la compression à chaud. Cette technique consiste à chauffer le mélange polymère / pigment thermochrome pulvérent puis à le compresser sous 8 tonnes pour ainsi former un film. L'avantage de cette technique est sa mise en œuvre simple et rapide. Le polymère employé dans la technique de la compression à chaud est le polyéthylène, dont le spectre infrarouge en transmission est présenté à la **Figure 93**.

^{xix} Cette étude a été réalisée avec les équipements de la plateforme technologique PlastiCompo Val de Loire et les compétences de Sylvain Hebmman et Jacky Mariat.

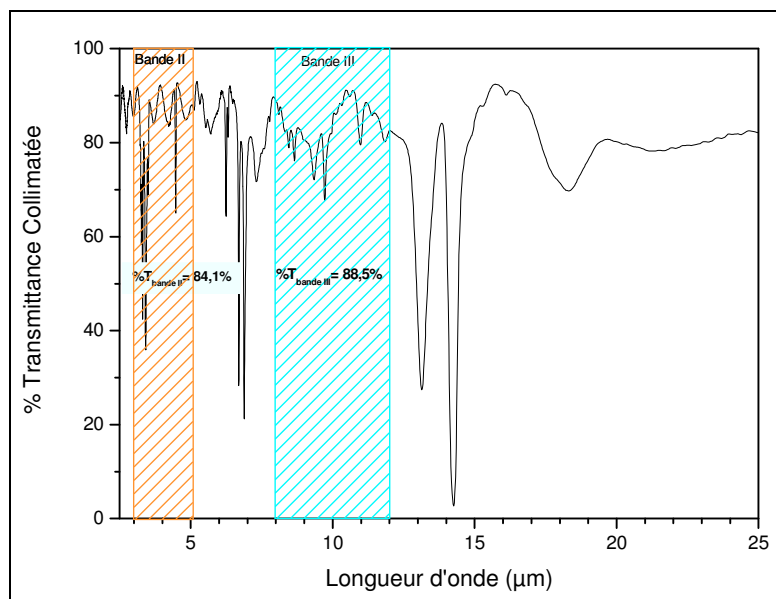


Figure 93: Spectre infrarouge en transmittance du polyéthylène

Afin de confirmer le maintien de la structure pérovskite des pigments actifs dans le film composite réalisé par compression à chaud, nous avons mené une étude par diffraction des rayons X (figure 25).

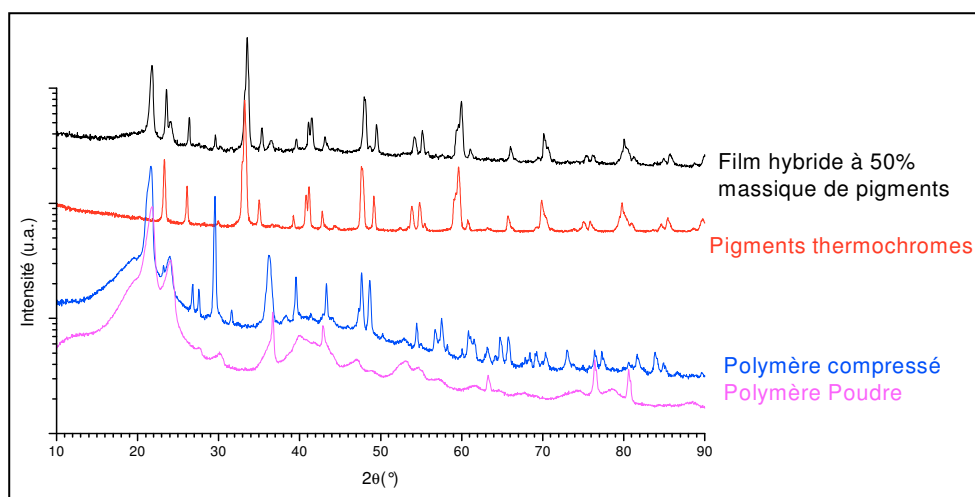


Figure 94: Etude par diffraction des rayons X de films composites synthétisés par compression à chaud.

Sur la figure 24, les spectres du composite, des pigments thermochromes et du polymère en poudre et compressé sont présentés. En comparant ces spectres, on remarque que le spectre du film hybride chargé à 50% massique de pigment thermochrome est constitué à la fois des raies caractéristiques du polymère mais aussi des pics de la structure

$\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$. Ceci permet de conclure que ce procédé de mise en forme permet de réaliser des composites avec des pigments actifs dont la structure cristallographique est maintenue.

b) Evaluation des propriétés thermo – optiques des films hybrides

Nous avons réalisé deux composites, l'un à 10% massique et l'autre à 50% massique (en pourcentage par rapport à la masse de polymère).

- Mesures de transmittance collimatée

Les spectres de transmittance infrarouge en température des composites sont présentés ci – après (Figure 26):

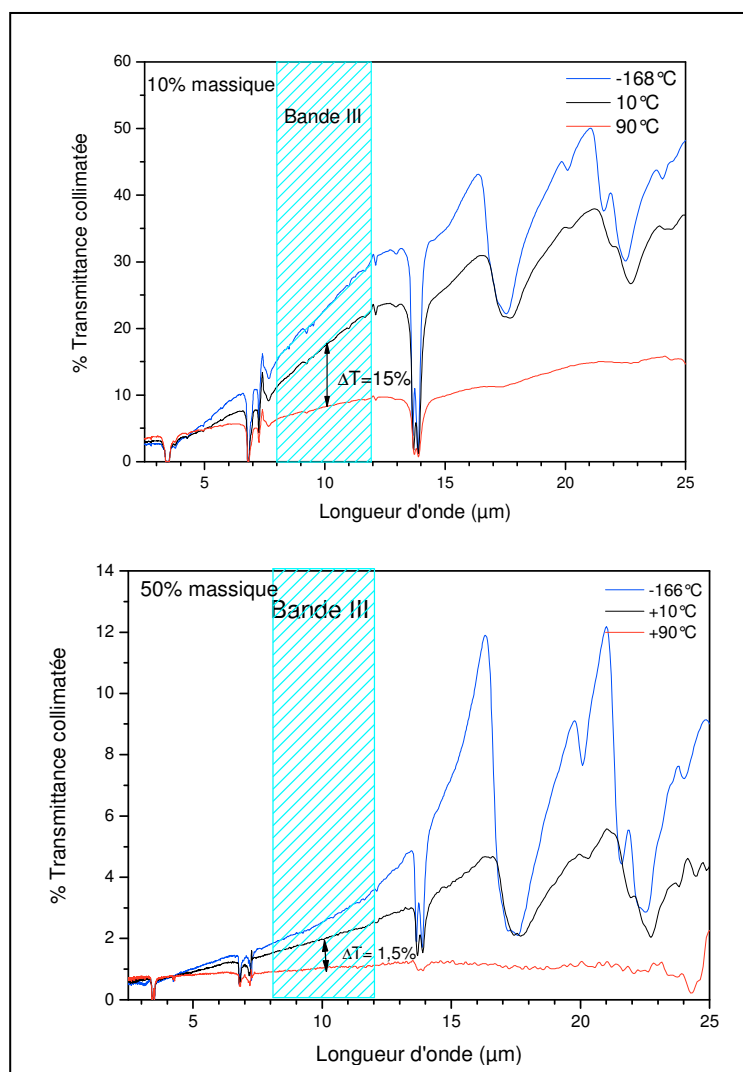


Figure 95: Spectres infrarouge en transmittance en température de deux composites. En haut, le composite à 10% massique de thermochrome par rapport au polymère. En bas, Spectres du composite à 50% massique de thermochrome.

Les spectres infrarouges en transmission montrent les bandes d'absorption caractéristiques du polyéthylène et les bandes caractéristiques de la pérovskite de nickelate de terre – rare ($\sim 17,5\mu\text{m}$ et $\sim 22\mu\text{m}$). Les deux composites présentent un comportement thermochrome, le contraste est de 21% pour le composite chargé à 15% et de 1.5% pour le composite chargé à 50%. Cette baisse du contraste avec l'augmentation du taux de pigment est liée à l'opacité du film composite.

- Mesures de réflectance hémisphérique directionnelle

Des mesures de réflectance hémisphérique directionnelle ont été réalisées sur ces films hybrides.

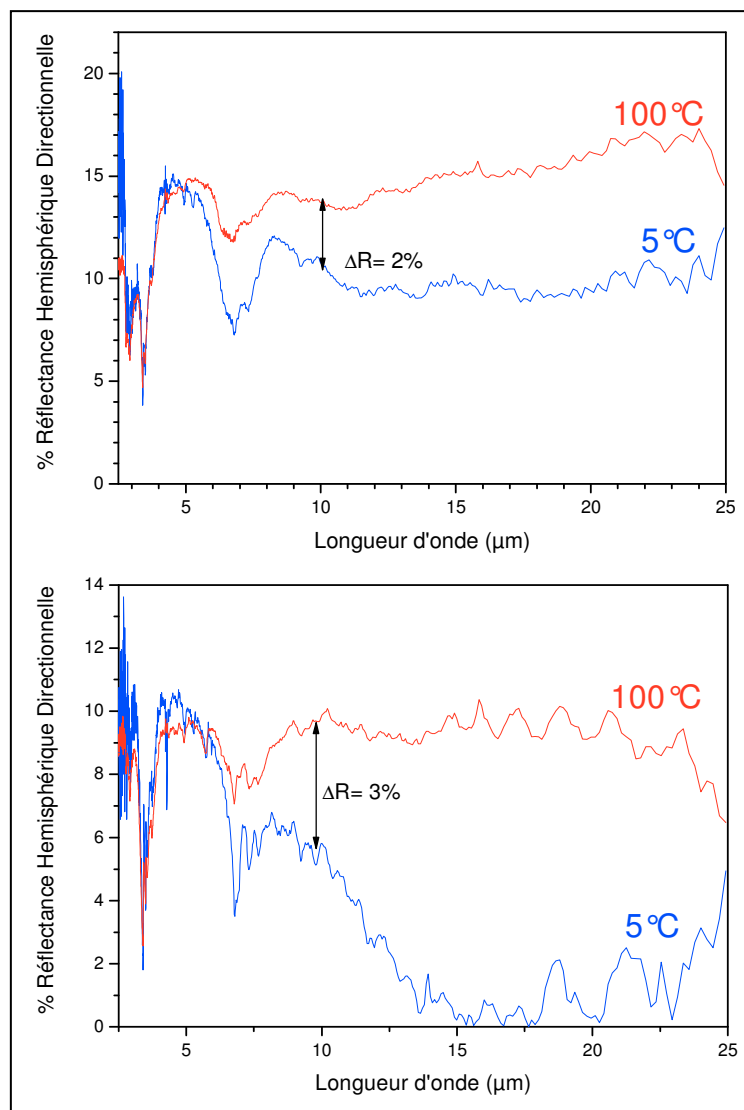


Figure 96: Spectres infrarouge de réflectance hémisphérique directionnelle des composites thermochrome / polymère. En haut le spectre du composite le moins chargé (10% massique). En bas: Spectres du composite le plus chargé (50% massique).

Les contrastes thermochromes de ces composites est de l'ordre de quelques pourcents. Ces résultats sont semblables aux résultats obtenus par F. Guinetton^{Erreur ! Signet non défini.} pour des composites VO₂ / peinture corps noir. Il faut noter, que l'état de surface après la mesure à haute température a évolué. L'échantillon a été fortement soumis à des contraintes thermique (échauffement dû à la source corps noir focalisée sur l'échantillon) ce qui a eu pour conséquence de modifier l'état physico – chimique du polymère. Cette modification se traduit par une variation de la réflectance hémisphérique directionnelle (**Figure 97**).

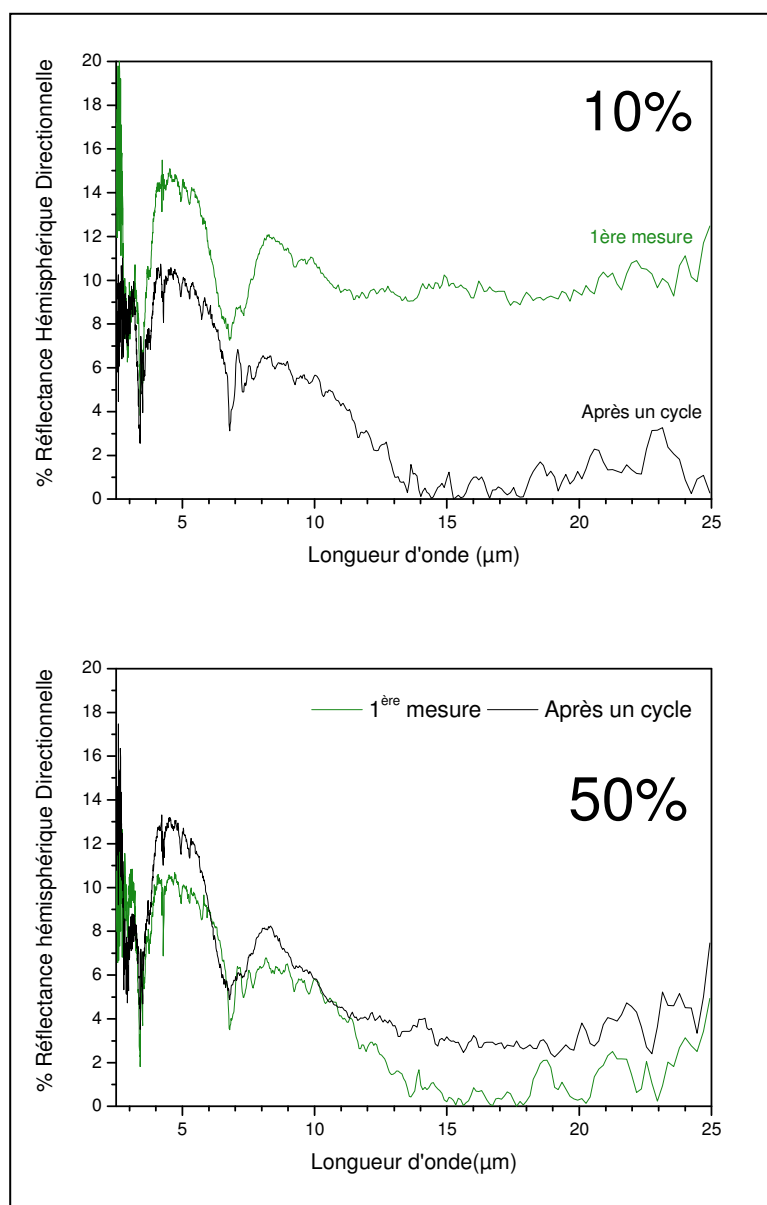


Figure 97: Spectres à 5°C de réflectance hémisphérique directionnelle des films composites hybrides à 10% et 50% massique de pigments thermochromes avant et après un cycle en température.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés thermochromes d'échantillons composés de poudres de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ ont été caractérisées.

La première partie du travail a consisté en l'étude complète des propriétés thermochromes d'une céramique de composition $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$. Ce premier travail a montré les potentialités des nickelates de terre – rare comme matériau actif pour la discrétion infrarouge et a servi de référence pendant ce travail afin d'évaluer les potentialités des pigments sous les différentes mises en forme.

Les caractérisations thermo – optiques ont permis de mettre en évidence les propriétés thermochromes des poudres synthétisées à 20 bars ou 175 bars. Les études de spectroscopies infrarouges ont mis en évidence des anomalies présentes dans la poudre synthétisée suivant le procédé à 20 bars. La structure fine observée en microscopie électronique en transmission et en spectroscopie infrarouge montre des différences. Ces différences peuvent être dues à un défaut d'oxygène dans la structure mais également à la pression d'oxygène qui engendrerait une structure différente. Cependant, les propriétés thermochromes de la poudre synthétisée sous 20 bars d'oxygène sont très intéressantes compte tenu de la réduction de la pression de synthèse.

Ce chapitre comporte également les caractérisations de composites à base de pigments actifs, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des pastilles composites $\text{KBr} / \text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ dont les potentialités thermochromes sont proches de celle de la céramique. Dans cette partie, un procédé de réalisation de film hybride polymère / pigment actif est proposé, les résultats obtenus en transmission collimatée sont prometteurs et montre la possibilité de réaliser des film hybride possédant des propriétés thermochromes.

Le tableau 7 est une synthèse des différents échantillons réalisés ainsi que leurs potentialités thermochromes.

Echantillon	Fraction molaire de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ (%)	Contraste Bande II	Contraste Bande III
Céramique 2* (175bars, 790°C)	100%	$\Delta R = 12\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 25\%$ $\Delta T = 0\%$
Céramique broyée et diluée à 0.5% dans KBr	0.23%	$\Delta R = 1\%$ $\Delta T = 0.3\%$	$\Delta R = 3\%$ $\Delta T = 42\%$
Poudre compactée 2* (175 bars, 790°C)	100%	$\Delta R = 12\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 25\%$ $\Delta T = 0\%$
Poudre - 2* (175bars, 790°C) Diluée à 0.5% dans KBr	0.23%	$\Delta R = 0.8\%$ $\Delta T = 3\%$	$\Delta R = 2.5\%$ $\Delta T = 37\%$
Poudre compactée 2* (20bars, 790°C)	100%	$\Delta R = 11\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 24\%$ $\Delta T = 0\%$
Poudre 2* (20bars, 790°C) Diluée à 0.5% dans KBr	0.23%	$\Delta R = 0.6\%$ $\Delta T = 0.1\%$	$\Delta R = 2\%$ $\Delta T = 15\%$
<i><u>Poudre diluée dans du KBr</u></i>			
1%	0.47%	$\Delta R = 2.3\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 8.6\%$ $\Delta T = 0\%$
5%	2.45%	$\Delta R = 3.4\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 11\%$ $\Delta T = 0\%$
10%	5.19%	$\Delta R = 3.8\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 12\%$ $\Delta T = 0\%$
20%	11.65%	$\Delta R = 6.8\%$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = 17\%$ $\Delta T = 0\%$
<i><u>Composites – Polyéthylène / $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$</u></i>			
10%	1.22%	$\Delta R = X$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = X$ $\Delta T = 21\%$
50%	11%	$\Delta R = X$ $\Delta T = 0\%$	$\Delta R = X$ $\Delta T = 2.5\%$

Tableau 14: Synthèse des différents échantillons réalisés et des contrastes thermochromes mesurés

V – Détermination des indices optiques de
 $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ et simulations de comportements
optiques

L'objectif de ce chapitre 5 est de simuler le comportement des pigments thermochromes dans différentes matrices. Pour cela, plusieurs étapes ont été nécessaires : la synthèse d'échantillon, la détermination des indices optiques et pour finir les simulations.

A Synthèse des échantillons

1 Problèmes rencontrés avec la céramique

Dans le chapitre III, nous avons décrit le procédé de synthèse d'une céramique de composition $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$. La rugosité de la surface de la céramique dont une image a été présentée au chapitre IV entraîne des phénomènes de diffusion importants qui viennent perturber la détermination des indices optiques. L'appareil utilisé (un spectrophotomètre de marque Brücker, dont les caractéristiques techniques sont présentées dans les thèses de Fabien Capon⁹⁷ et Mustapha Zaghrioui⁹⁸), ne permet pas de travailler à haute et basse température avec une sphère intégrante. Nous avons décidé dans un premier temps de polir la céramique et d'évaluer la composante diffuse de la réflectance (Figure 98).

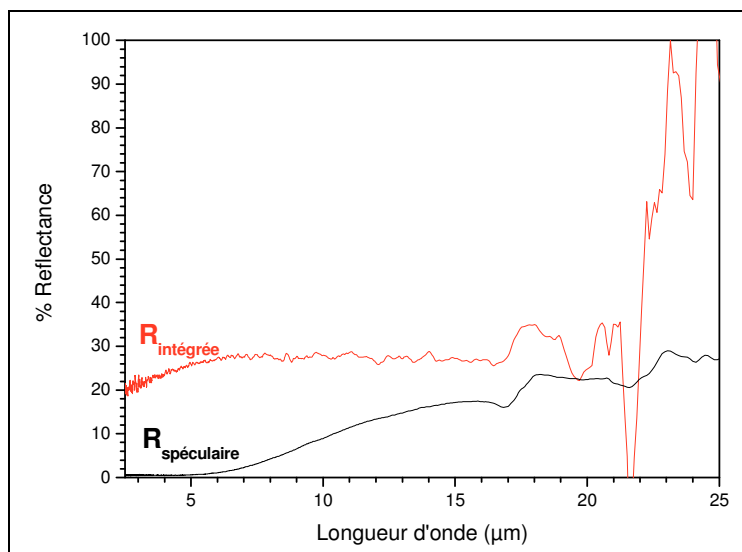


Figure 98: Réflectance intégrée et spéculaire de la céramique polie

La partie diffuse de la réflectance apporte une contribution non négligeable à la réflectance intégrée. Par conséquent, les mesures réalisées en température ne permettront pas de collecter la globalité de la réflectance, il est donc nécessaire d'envisager la synthèse des nickelate de terre – rare sous une autre mise en forme qui limiterait la diffusion. L'alternative que nous avons envisagée est de synthétiser ce matériau sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique radio – fréquence.

2 Couches minces synthétisées par pulvérisation cathodique^{xx}

Le bâti de pulvérisation utilisé pour la synthèse de ces couches minces est décrit dans les thèses de Mustapha Zaghrioui⁹⁸ et de Fabien Capon⁹⁷. Nous décrivons ici brièvement la technique.

La pulvérisation cathodique radio fréquence (Figure 99) est un procédé de dépôt sous vide qui permet, à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat, de synthétiser de nombreux matériaux. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une enceinte sous une pression réduite de gaz permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutre dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film.

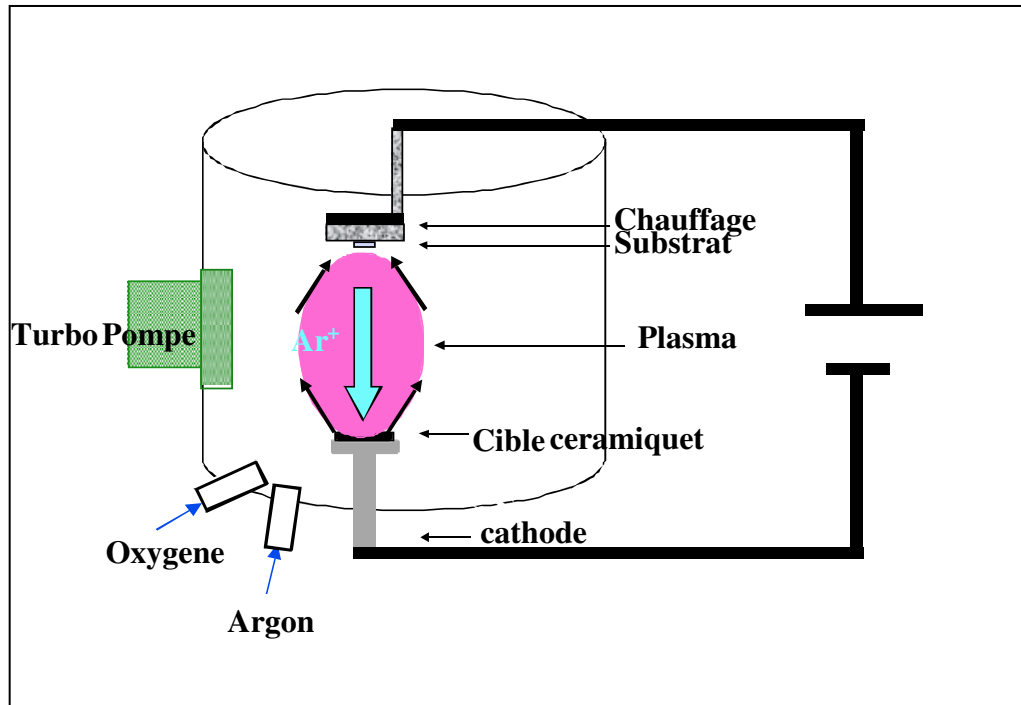


Figure 99: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

^{xx} Les couches ont été synthétisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine avec l'aide de Mathieu EDELY

Nous avons choisi de déposer le matériau de composition $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ sur un substrat de SrTiO_3 , poli 1 face, dont l'orientation est $\langle 001 \rangle$ et d'épaisseur 1mm. Ce substrat a été choisi car le matériau cristallise dans une structure cubique ce qui facilite l'exploitation des résultats décrits postérieurement.

La cible utilisée pour la réalisation de ces couches a été synthétisée par la méthode de synthèse décrite au chapitre 3. La poudre a ensuite été compactée et la pastille a été frittée à 1300°C pendant 12 heures. Ce procédé de synthèse des cibles en vue de réaliser des couches par pulvérisation cathodique a été optimisé lors du contrat DGA⁹⁹ précédant ce travail de thèse.

Afin de compenser la perte de nickel lors du transfert de la cible vers le substrat, plusieurs pastilles de nickel sont collées sur la cible. Le nombre de pastille de nickel a été optimisé en mesurant le pourcentage atomique par analyse dispersive des rayons X.

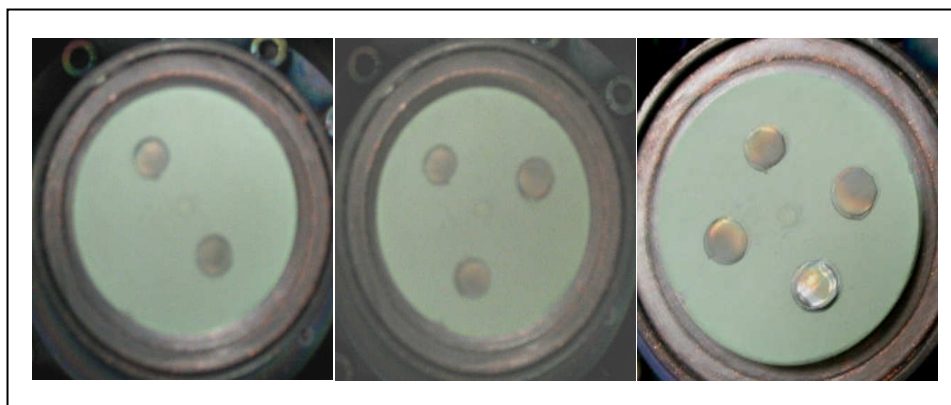


Figure 100: Cible avec un nombre différent de pastille de Ni métallique

La représente le rapport entre le pourcentage atomique de terre – rare et de nickel en fonction du nombre de pastilles de nickel disposées sur la cible. Dans le cadre de la synthèse de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$, ce rapport doit être égal à 1. Au vue des résultats obtenus (Figure 101), nous avons choisi d'apposer 4 pastilles de nickel sur la cible avant de réaliser le dépôt.

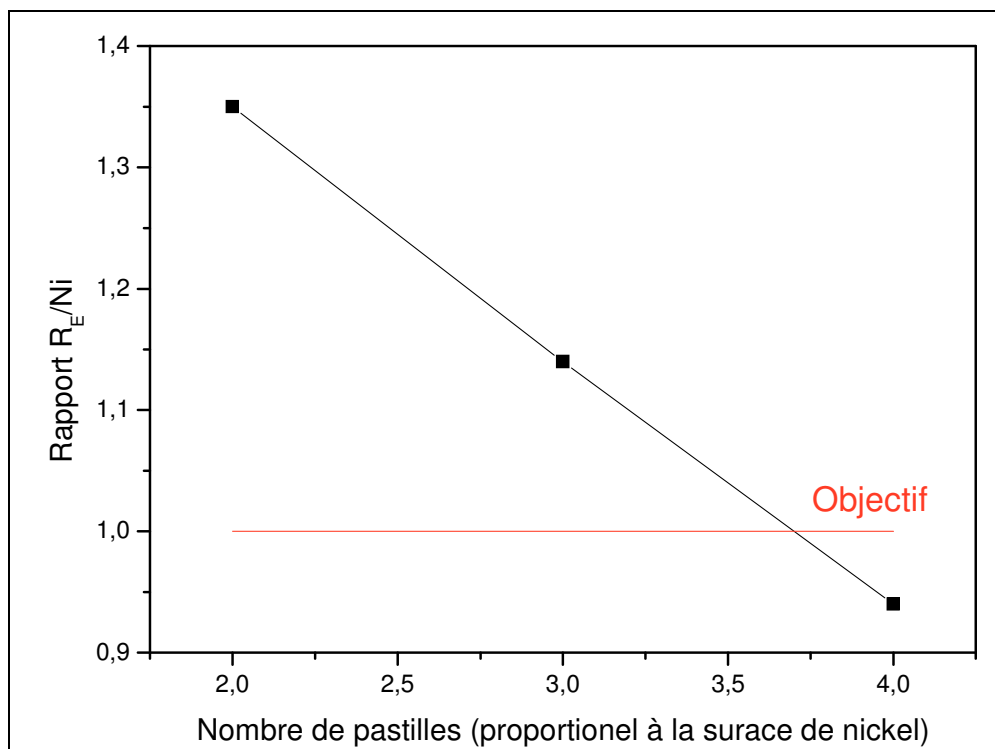


Figure 101: Evolution du rapport terre rare / nickel en fonction du nombre de pastille disposée sur la cible.

Les paramètres de dépôt ont été regroupés dans le tableau suivant (Tableau 15)

Type d'équipement	Plassys MP300
Diamètre cible	33mm
Distance cible-substrat	40mm
Puissance générateur	50W (soit 5,85 W/cm ²)
Pression totale gaz pendant dépôt	4,4 10 ⁻² mbar
Débit Argon/Oxygène	60/12 cm ³ /min
Température du substrat	600°C
Durée dépôt	66' (soit une épaisseur d'environ 300nm)
Type de substrat	SrTiO ₃
Nombre de pastille de nickel	4

Tableau 15: Caractéristiques expérimentales des dépôts

Tout comme la synthèse des poudres qui a été décrite dans le chapitre III, la synthèse des couches minces de Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃ nécessite un recuit sous pression d'oxygène. Elles ont

d'abord été recuites 2 fois 24h sous 175 bars d'oxygène et 790°C. Puis elles ont subi un recuit complémentaire car la phase formée n'était pas pure. A l'issue de ce troisième recuit, nous avons réalisé une étude de diffraction des rayons X sur ces couches^{xxi}.

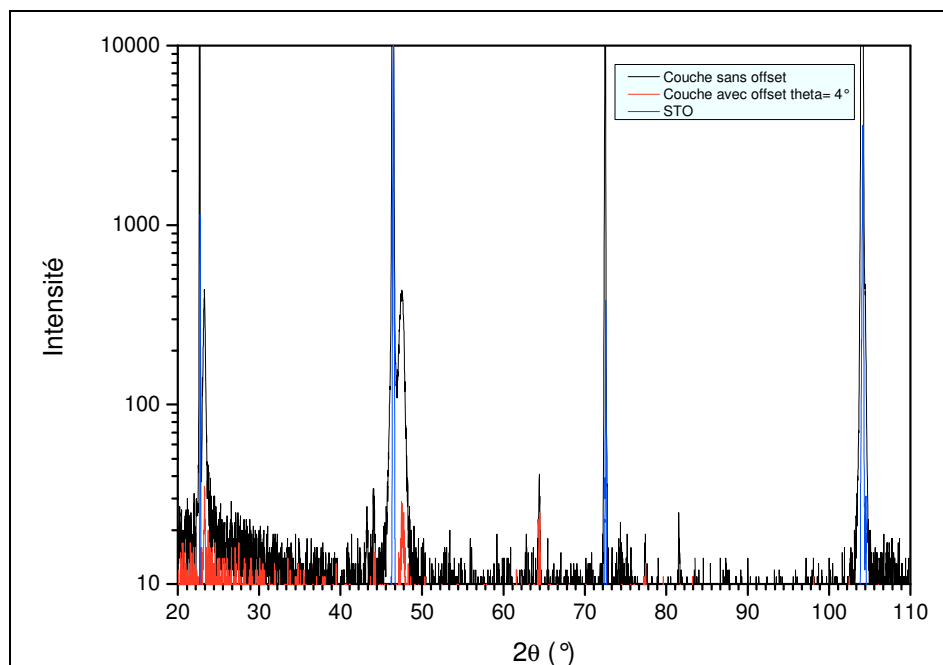


Figure 102: Spectres de diffraction de rayon de SrTiO_3 et de la couche déposée sur SrTiO_3

Sur la Figure 102, on remarque en plus des pics attribués à SrTiO_3 , les pics caractéristiques de la couche $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ sur le substrat. Ce qui confirme qu'une couche de $\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{NiO}_3$ s'est déposée sur SrTiO_3 .

^{xxi} La diffraction des rayons X sur couches minces a été réalisée grâce aux équipements du CERTEM et avec l'aide de Jérôme Wolfman et Virginie Grimal

B Détermination des indices optiques

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ dans son état semi – conducteur et métallique.

1 Quelques rappels théoriques

La spectroscopie infrarouge exploite l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique dans la gamme spectrale $1\text{mm} < \lambda < 0,8\mu\text{m}$. Le champ électrique d'un rayonnement est susceptible de se coupler aux moments dipolaires associés aux mouvements des entités chargées telles que les phonons, les polarons ou le plasmon et donc de les révéler. La réponse est la permittivité ou fonction diélectrique, reliée à la conductivité optique du matériau.

La fonction diélectrique (ou permittivité) notée ϵ relie le champ électrique E au déplacement électrique D selon la relation :

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon} \epsilon_v \vec{E} \text{ Équation 22}$$

Où ϵ_v est la constante diélectrique du vide.

La fonction diélectrique peut être exprimée comme une décomposition en fonction des différentes contributions qui interviennent :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = (1 + \chi_{elec}) = (1 + \chi_{UV} + \chi_{Ion.} + \chi_{Plan} + \dots) = (1 + \chi_{UV}) \left(1 + \frac{\chi_{Ion.} + \chi_{Plan} + \dots}{1 + \chi_{UV}}\right) \text{ Équation 23}$$

Si on se restreint aux domaines infrarouge et visible, le terme relatif aux contributions électroniques, qui se manifestent dans l'ultraviolet, est une constante. En posant $\epsilon_{\infty} = (1 + \chi_{UV})$, on peut donc exprimer $\tilde{\epsilon}(\omega)$ comme :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\chi_{Ion.} + \chi_{Plan} + \dots}{1 + \chi_{UV}}\right) \text{ Équation 24}$$

i Cas d'un isolant

La façon la plus simple de décrire l'interaction des vibrations du réseau et du champ électrique de l'onde électromagnétique est de faire appel au modèle de l'oscillateur harmonique forcé et amorti : le modèle de Lorentz. Si l'on considère le cas simplifié d'un système de deux atomes de masse réduite m^* , liés par une constante de force K , en vibration forcée l'un par rapport à l'autre à cause du couplage du moment dipolaire et du champ électrique, l'équation du mouvement est la suivante :

$$m^* \frac{\partial^2 \vec{R}}{\partial t^2} = -m^* \gamma \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} - K \vec{R} - e_T \vec{E} \quad \text{Équation 25}$$

e_T est la charge effective transverse car seuls les modes de vibration transverses à la direction de propagation de l'onde sont susceptibles de se coupler au champ électrique.

Les solutions vérifiant l'équation 25 s'écrivent sous la forme d'ondes planes :

$$(\vec{E}, \vec{P}, \vec{R}) = (\vec{E}_0, \vec{P}_0, \vec{R}_0) \exp[i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})] \quad \text{Équation 26}$$

En substituant l'équation 5 dans l'équation 4, on aboutit à :

$$\vec{R} = \frac{-e_T \vec{E}}{m^* (K / m^* - \omega^2 + i \gamma \omega)} \quad \text{ou} \quad \vec{R} = \frac{-e_T \vec{E}}{m^* (\Omega_{TO}^2 - \omega^2 + i \gamma_{TO} \omega)} \quad \text{Équation 27}$$

En posant $\Omega_{TO} = \sqrt{\frac{K}{m^*}}$, la pulsation propre de l'oscillateur.

On peut ensuite exprimer la susceptibilité ionique $\vec{P}_{ion} = \epsilon_v \chi_{ion} \vec{E}$ qui est également donnée par $\vec{P}_{ion} = -(N/V) e_T \vec{R}$ où N/V est la densité d'oscillateurs par unité de volume.

$$\tilde{\chi}_{ion} = \frac{N}{V} \frac{-e_T^2}{\epsilon_v m^* (\Omega_{TO}^2 - \omega^2 + i \gamma_{TO} \omega)} \quad \text{Équation 28}$$

En partant de l'équation 7, et en faisant une généralisation à j modes de vibrations supposés indépendants les uns des autres, on peut écrire :

$$\tilde{\chi}_{ion} = \sum_j \frac{N_j}{V} \frac{-e_{Tj}^2}{\epsilon_v m_j^* (\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i \gamma_{TOj} \omega)} \quad \text{Équation 29}$$

Sous réserve que $\Omega_{TO} \neq 0$, la force d'oscillation se définit par :

$$\Delta \epsilon_j = \frac{e_{Tj}^2 N}{\epsilon_v m_j^*} \frac{1}{\Omega_{TOj}^2} \quad \text{Équation 30}$$

La fonction diélectrique dans un matériau isolant ($\chi_{\text{plas.}}=0$) et si on néglige les contributions inférieures au domaine infrarouge devient :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{TOj}^2}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \quad \text{Équation 31}$$

Cette expression est **le modèle à trois paramètres** de la fonction diélectrique proposé par Born et Huang (1954), ou chaque mode j est caractérisé par trois paramètres : sa fréquence Ω_{TOj} , sa force d'oscillateur $\Delta\varepsilon_j$ et son amortissement γ_{TOj} .

A $\omega=0$, l'équation 32 donne la constante diélectrique statique :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \Delta\varepsilon_j \quad \text{Équation 33}$$

En l'absence d'amortissement, l'équation 34 devient :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{TOj}^2}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2} \quad \text{Équation 35}$$

En posant $\Omega^2 = \frac{\Delta\varepsilon \Omega_{TO}^2}{\varepsilon_{\infty}}$, l'équation 36 devient :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\Omega^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \right) \quad \text{Équation 37}$$

A partir de l'équation 38, il est possible de calculer $\varepsilon(\omega=0)$ et la fréquence longitudinale ($\varepsilon(\omega)=0$) associée à ce mode.

$$\varepsilon(\omega=0) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\Omega^2}{\Omega_{TO}^2} \right) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \quad \text{Équation 39}$$

$$\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 + \Omega^2$$

En utilisant ces deux relations, on trouve la **relation de Lyddane – Sachs – Teller** pour un oscillateur :

$$\frac{\varepsilon(\omega=0)}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\Omega_{LO}^2 - \omega^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad \text{Équation 40}$$

Si l'on introduit un amortissement pour chaque fréquence (TO et LO), la généralisation de cette relation au cas de plusieurs oscillateurs avec des amortissements différents conduit à la relation (**modèle quatre paramètres**):

$$\frac{\tilde{\epsilon}(\omega)}{\epsilon_{\infty}} = \prod_j \frac{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}} \quad \text{Équation 41}$$

ii Cas d'un métal

Dans le cas d'un métal, le mouvement des atomes portant des charges identiques les uns par rapport aux autres n'induit pas la création d'un moment dipolaire susceptible de se coupler avec le rayonnement : ces vibrations ne sont pas actives dans le domaine infrarouge. Par contre, le mouvement des électrons libres est actif. Pour représenter cette contribution des électrons libres à la réponse du matériau, le modèle de Drude est couramment utilisé.

L'équation du mouvement d'un gaz d'électron (plasmon) est similaire à l'équation 42 mais les électrons ne sont pas attachés à un site, la force de rappel correspondante est donc nulle. Cependant, pour tenir compte des collisions, on suppose le mouvement amorti. Pour ce cas, l'équation du mouvement est :

$$m^* \frac{\partial^2 \mathbf{K}}{\partial t^2} = -m^* \gamma_p \frac{\partial \mathbf{K}}{\partial t} - e \mathbf{E} \quad \text{Équation 43}$$

Où e est la charge de l'électron, m^* sa masse effective, γ_p le coefficient d'amortissement.

Pour une excitation sous forme d'une onde plane monochromatique $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]$, la solution est de la forme $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]$ avec

$$\mathbf{K}_0 = \frac{e \mathbf{E}_0}{m^* \omega(\omega - i\gamma_p)} \quad \text{Équation 44}$$

Si la densité d'électrons libres dans le métal est n_e , le plasmon crée une polarisation :

$$\mathbf{P} = -\frac{n_e e^2 \mathbf{E}_0}{m^* \omega(\omega - i\gamma_p)} \quad \text{Équation 45}$$

La susceptibilité d'un gaz d'électron s'écrit :

$$\chi_{plas} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} \quad \text{soit} \quad \chi_{plas} = -\frac{n_e e^2}{m^* \omega(\omega - i\gamma_p)} \quad \text{Équation 46}$$

On peut alors écrire la fonction diélectrique, en tenant compte de la contribution due à la polarisabilité des ions (contributions dans l'UV).

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{n_e e^2}{\epsilon_v m^* \omega(\omega - i\gamma_p)} \quad \text{Équation 47}$$

Cette relation peut également s'écrire :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma_p)} \right] \text{Équation 48}$$

En posant :

$$\Omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_v \varepsilon_{\infty} m^*} \text{Équation 49}$$

Cette expression qui définit la fréquence plasma Ω_p

Le modèle de Drude à double amortissement

Ce modèle phénoménologique permet de décrire, avec seulement quatre paramètres variables, le comportement de nombreux oxydes sur une large gamme spectrale^{100,101,102 103,104}. Ce modèle prend en considération la réponse des électrons comme un mode de vibration très amorti, anharmonique dont la fréquence transverse serait nulle. Pour cela, nous allons appliquer à un seul oscillateur l'équation 16 dans laquelle nous allons poser $\Omega_{TO}=0$ et $\Omega_{LO}=\Omega_p$.

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\Omega_p^2 - \omega^2 + i\gamma_p \omega}{-\omega^2 + i\gamma_0 \omega} \text{Équation 50}$$

Où γ_0 est l'amortissement à fréquence nulle. La possibilité d'avoir $\gamma_0 \neq \gamma_p$ traduit le fait que l'amortissement évolue en fonction de la fréquence. Cela revient à considérer que les interactions entre les électrons varient en fonction de la fréquence.

L'équation 51 peut également s'écrire :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)} \right) \text{Équation 52}$$

La comparaison entre la fonction diélectrique du modèle de Drude (Équation 53) et celle du modèle de Drude à double amortissement (Équation 54) rend compte que le premier modèle est un cas particulier du second en posant $\gamma_0 = \gamma_p$. On peut écrire Équation 55 sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p}{\omega(\omega - i\gamma(\omega))} \right)$$

en considérant que la fréquence plasma ainsi que l'amortissement varient en fonction de la fréquence.

L'amortissement en fonction de la fréquence s'exprime alors par :

$$\gamma(\omega) = \frac{\Omega_p^2 \gamma_0 + (\gamma_p - \gamma_0) \omega^2}{\Omega_p^2 - \gamma_0 (\gamma_p - \gamma_0)} \quad \text{Équation 56}$$

Modèle de Drude à double amortissement plus oscillateurs

Si, à l'équation 57 décrivant les porteurs de charges, on ajoute un terme concernant les contributions de type oscillatoire décrites à l'équation 16, la fonction diélectrique totale peut s'écrire :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(\prod_j \frac{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}} - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)} \right) \quad \text{Équation 58}$$

La fonction diélectrique est alors décrite comme la somme de deux contributions :

- Une partie oscillatoire pour tenir compte des charges piégées dans le réseau comme les phonons ou polarons
- Une partie pour décrire les charges et polarons mobiles.

iii Indice de réfraction complexe et fonction diélectrique

L'indice de réfraction complexe \tilde{N} est relié à la fonction diélectrique du matériau par la relation suivante :

$$\tilde{N} = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} \quad \text{Équation 59}$$

Cet indice est également relié à l'indice de refraction classique n et à l'indice d'extinction ou d'absorption du milieu k par la relation :

$$\tilde{N} = n + ik \quad \text{Équation 60}$$

L'indice d'extinction, k , affecte l'amplitude de l'onde alors que l'indice de réfraction n , agit sur la phase de l'onde et sa vitesse de propagation. L'indice complexe est fonction de la longueur d'onde λ , selon laquelle on observe deux types de dispersion :

- la dispersion normale

Il s'agit de matériaux présentant dans le domaine étudié une transmission optique importante. La dispersion caractérise un domaine de longueur d'onde où le matériau considéré ne possède pas de bandes d'absorption intenses. L'indice k diminue rapidement avec la longueur d'onde alors que n décroît plus lentement

- la dispersion anormale

Il s'agit de matériaux utilisés au voisinage d'une raie d'absorption spectrale. L'indice k possède alors un maximum relatif prononcé tandis que n subit une variation brusque autour d'une valeur stable.

iv Relation entre réflectance, transmittance et les coefficients n et k

Pour décrire les propriétés optiques d'un solide, une onde monochromatique est envoyée sur un échantillon, la fraction entre le rayonnement incident et le rayonnement transmis est mesurée. L'absorption de la lumière est décrite à partir du coefficient d'absorption a , obtenu à partir du spectre de transmission du matériau. L'intensité transmise s'exprime à l'aide de la loi de Beer – Lambert par :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \text{ avec } \alpha = \frac{2\pi k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \text{ Équation 61}$$

La transmittance s'exprime par :

$$T = \frac{I(z)}{I_0} = \exp(-\alpha z) \text{ Équation 62}$$

Le milieu sera d'autant plus transparent que a sera petit c'est-à-dire que k petit. L'indice k permet de rendre compte de la transparence d'un milieu.

Il est également possible de la réflectance et l'indice complexe. Considérons une interface optiquement lisse entre deux milieux d'indices différents \tilde{N}_1 et \tilde{N}_2 , il est possible grâce aux relations de Fresnel de définir la réflectance dans le cas particulier d'une incidence normale.

$$R = \left[\frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} \right] \text{ Équation 63}$$

Dans le cas d'une interface entre l'air ($n=1, k=0$) et d'un milieu (n, k), la réflectance s'écrit :

$$R = \left[\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right] \text{ Équation 64}$$

2 Etat de l'art et mis en évidence des difficultés

i Etat de l'art

Des mesures de réflectance infrarouge ont été réalisées sur des matériaux de composition NdNiO_3 ^{105,106}, PrNiO_3 et SmNiO_3 ¹⁰⁷.

Par ordre chronologique, la première étude a été menée par Katsufuji et al.¹⁰⁵. Les spectres de réflectance spéculaire, dans la gamme $200 - 16000 \text{ cm}^{-1}$ ont été réalisés en température entre 9K et 290K (température de transition métal – isolant). L'échantillon utilisé pour cette étude est une céramique polie.

Le composé NdNiO_3 a également été étudié par Massa et al.¹⁰⁶, qui présentent des spectres de réflectance spéculaire en température entre 80K et 300K sur une gamme spectrale plus réduite allant de 100 à 1000 cm^{-1} . L'échantillon utilisé pour ces mesures est également une céramique polie.

La Figure 103 permet de faire une rapide comparaison entre les mesures issues de ces deux groupes. On remarque que l'allure des courbes est la même. A basse température, le matériau est dans l'état semi – conducteur et on remarque sur les spectres infrarouges la présence de phonons. A la température de transition métal – isolant, le matériau est dans un état métallique, les phonons sont écrantés par le nuage électronique. Cependant, cette comparaison montre des niveaux de réflectance différents à hautes et basses température. En effet, l'échantillon, sur lequel Katsufuji et al. ont réalisé les mesures, semble plus réflecteur que celui de Massa et al. Cette différence de niveau peut être expliquée par l'état de surface de la céramique. En effet, il est possible que la rugosité de l'échantillon présenté par Massa et al entraîne un phénomène de diffusion qui ne peut être quantifié avec l'équipement utilisé (mesure de la réflectance spéculaire). Cet écart de niveaux de réflectance se traduit par des valeurs des indices optiques différentes.

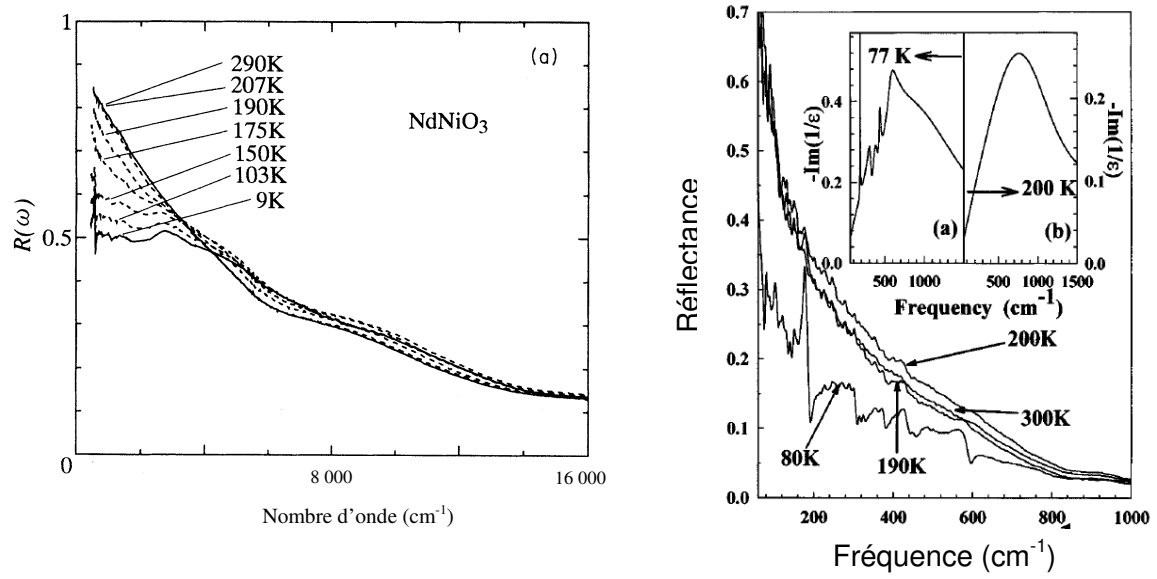


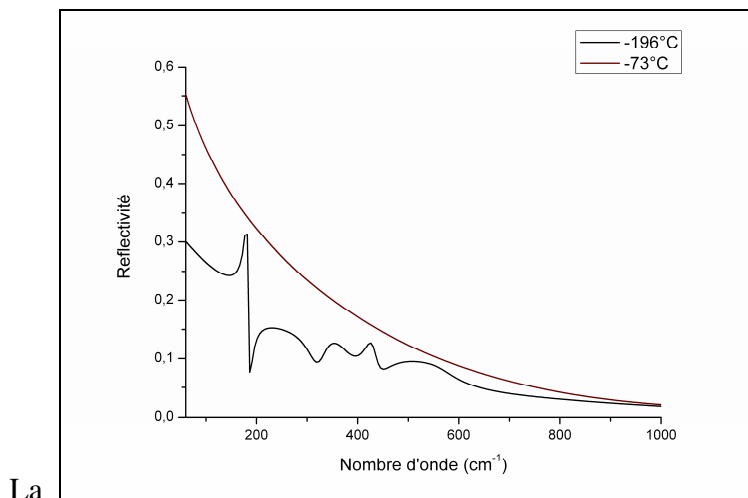
Figure 103: A gauche Mesures issue de Katsufuji et al.¹⁰⁵, A droite Mesures issues de Massa et al.¹⁰⁶

ii Calculs des indices optiques à partir de la littérature

A partir des données issues de la bibliographie, il a été possible de construire les spectres expérimentaux pour les composés NdNiO₃ et SmNiO₃ en utilisant un modèle de Drude à double amortissement plus oscillateur.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \left[\frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega} \right] - \varepsilon_{\infty} \frac{[\omega_p^2 + i(\gamma_p - \gamma_0)\omega]}{[\omega(\omega - i\gamma_0)]}$$

Équation 65



La Figure 104 sont présente à gauche le spectre expérimental et à droite le spectre reconstitué en utilisant le modèle explicité précédemment. La comparaison entre le spectre

expérimental et le spectre modélisé permet de mettre en évidence une bonne adéquation entre les deux spectres.

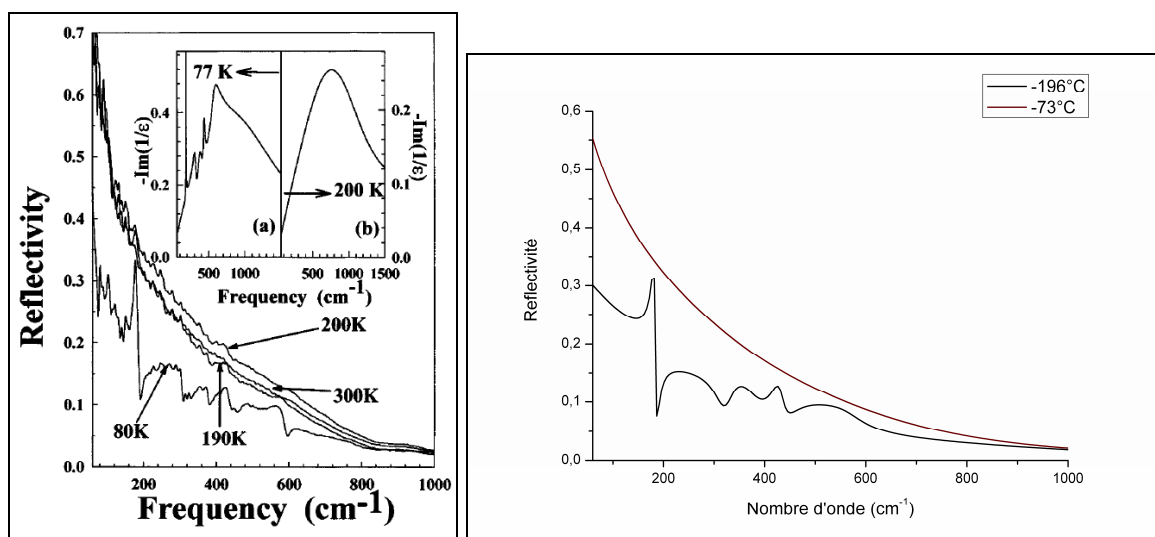


Figure 104: A gauche le spectre issue de la publication de Massa et al.⁸, A droite le spectre modélisé

A partir du spectre modélisé et en utilisant l'équation 66, il a été possible de déterminer les indices n et k à 77K et à 200K pour NdNiO_3 qui sont présentés à la Figure 105.

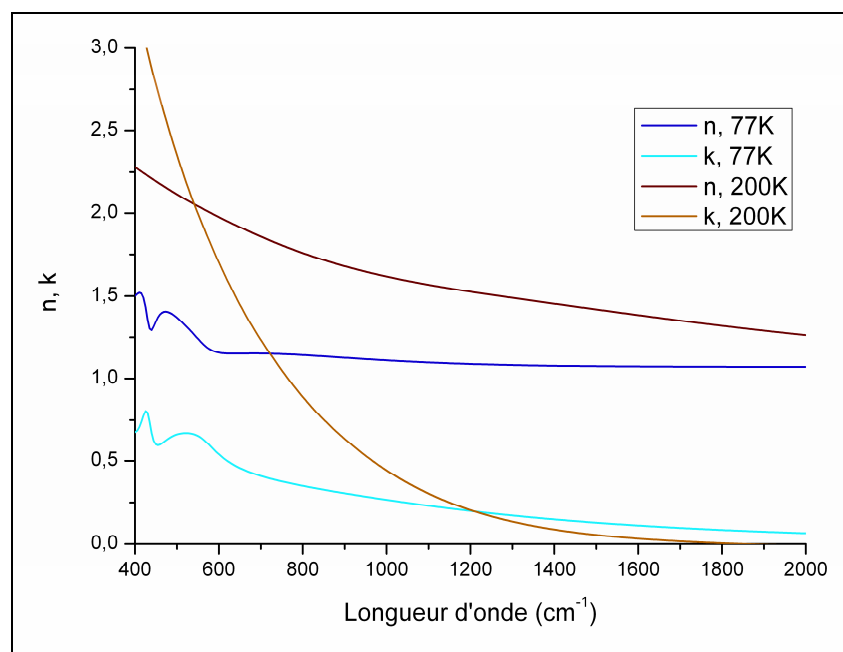


Figure 105 : Indices optiques n et k issus de la publication de Massa et al.⁸ pour le composé NdNiO_3 .

On remarque une évolution des indices n et k en fonction de la température, traduisant le caractère thermochrome de ce matériau.

Nous nous sommes également intéressés à la publication de Katsufuji et al⁷. Nous avons essayé d'extraire les indices optiques à partir du spectre de réflectance de NdNiO₃ proposé par Katsufuji⁷. Pour cela, nous avons tout d'abord digitalisé le spectre expérimental. La digitalisation n'a été possible que pour le spectre à 290K en raison de la difficulté d'identifier la position de bandes d'absorption sur le spectre à 9K.

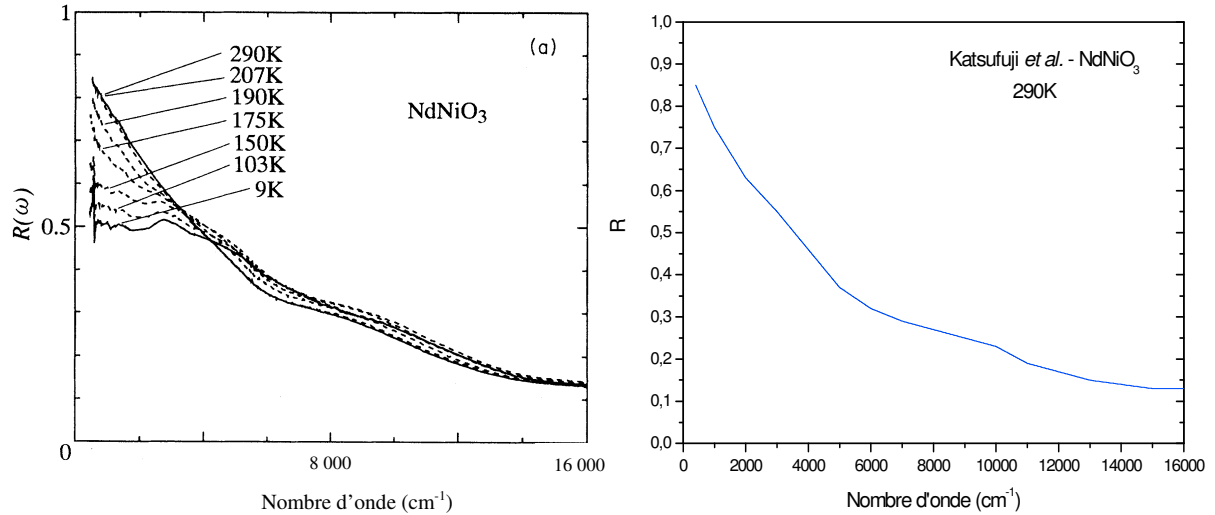


Figure 106 : A gauche les spectres issus de la publication de Katsufuji et al⁷. A droite le spectre à 290K issu de la digitalisation.

A partir du spectre digitalisé, nous avons pu extraire les indices optiques n et k pour le composé NdNiO₃ à 290K. Ces indices sont présentés à la figure 10 et comparé avec les indices issue de la publication de Massa et al⁸.

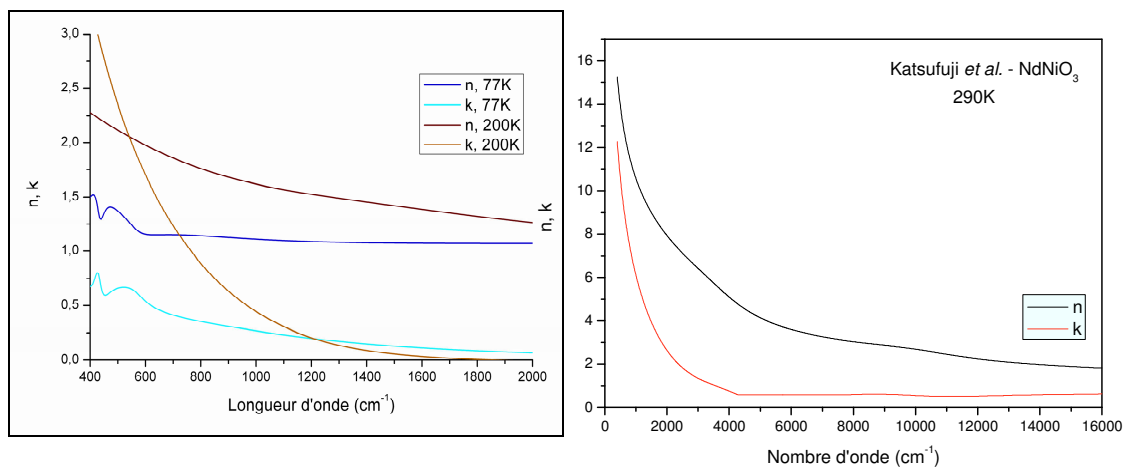


Figure 107 : Comparaison des indices optiques obtenus à partir des publications de Massa et al⁸. et de Katsufuji et al⁷.

La figure 10 permet d'observer, à la température de transition, une évolution semblable des indices n et k en fonction du nombre d'onde due au comportement métallique de NdNiO_3 à 290K. Cependant, les valeurs de ces indices sont différentes. Les indices issus de la publication de Katsufuji et al⁷ sont beaucoup plus élevés que ceux de la publication de Massa et al⁸.

Ceci permet de mettre en lumière la complexité de la détermination des indices optiques pour ce type de matériau.

Le matériau étudié étant une solution mixte $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. Nous avons adopté la même démarche pour le composé SmNiO_3 à l'aide des données fournies dans la littérature (publication co – écrite par N.E. Massa). Nous avons reconstitué le spectre expérimental à l'aide du modèle cité précédemment.

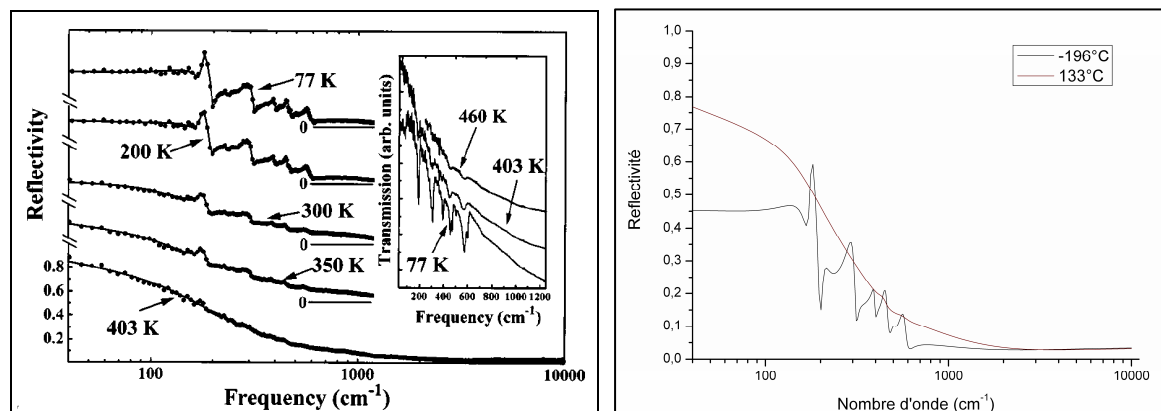


Figure 108 : A gauche les spectre issus de la publication⁹, A droite les spectre modélisés

A partir des spectres reconstitués, il a été possible d'extraire les indices n et k de SmNiO_3 à 77K et 400 K. Les indices obtenus sont présentés à la Figure 109.

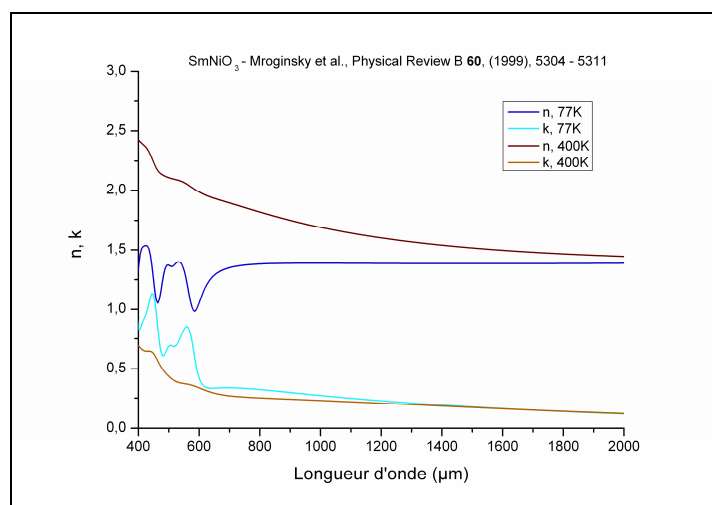


Figure 109 : Indices optiques n et k issus de la publication de Mroginski et al. pour le composé SmNiO_3 .

Tout comme pour les indices déterminés pour NdNiO_3 , on observe une évolution des indices optiques de SmNiO_3 en fonction de la température qui traduit un comportement thermochrome du matériau. Les indices obtenus pour SmNiO_3 sont cohérents avec ceux déterminés par le groupe de Massa et al.⁸ pour NdNiO_3 mais sont différents de ceux proposés à partir de la publication de Katsufuji et al.⁷.

A l'issue de ce paragraphe, nous pouvons conclure que la détermination des indices optiques de nickelates de terre – rare n'est pas aisée. En effet, dans la littérature, seulement 3 communications (dont 2 issues de la même équipe) présentent des spectres de réflectance infrarouge permettant une extraction des indices optiques.

A partir des données fournies par la littérature, nous avons simulé le comportement de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. Pour cela, nous avons considéré que la fonction diélectrique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ se définissait comme un mélange des fonctions diélectrique de NdNiO_3 et de SmNiO_3 dans les proportions 0,3/0,7. A partir de la fonction diélectrique simulée, nous avons pu déterminer les indices optiques présentés à la Figure 110

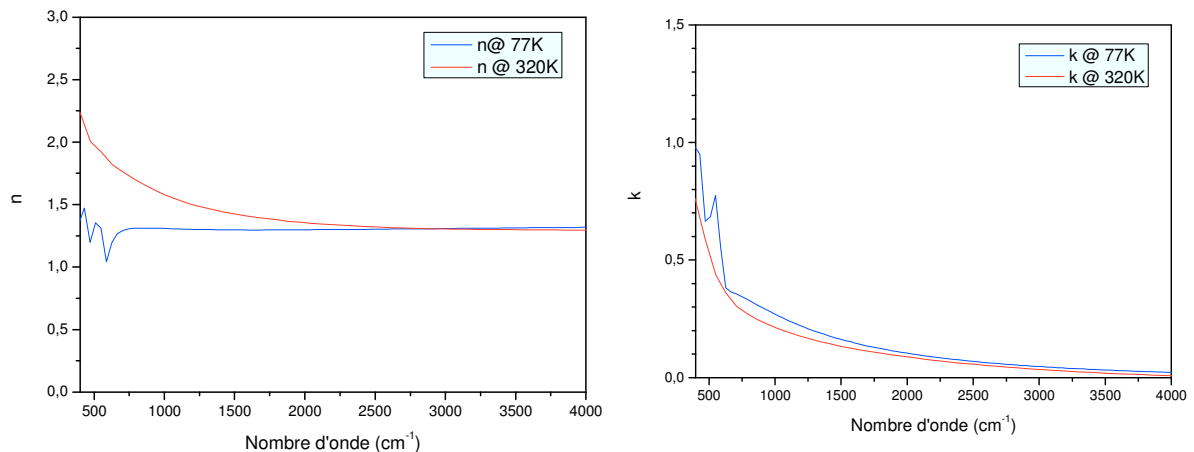


Figure 110 : Indices optiques de la solution mixte $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ simulé à partir des données issues de la littérature.

Sur la figure 13, on observe une évolution des indices optiques en fonction de la température caractéristique d'un comportement thermochrome. Les indices obtenus sont cohérents avec ceux présentés par Massa et al.⁸ et Mroginsky et al.⁹.

3 Détermination des indices optiques

i Description du modèle utilisé

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'échantillon étudié est une couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déposée sur un substrat de SrTiO_3 . Nous avons réalisé des mesures de réflectance sur l'empilement couche mince – substrat. Les spectres ainsi obtenus présentent la contribution de la couche mince mais également du substrat. Par conséquent, la démarche que nous avons suivie est la suivante :

Dans un premier temps, nous avons réalisé les spectres de réflectance en température du substrat seul. Nous avons modélisé les spectres en considérant qu'ils pouvaient être décrits comme une somme de phonons anharmoniques possédant amortissement variable en fonction de la longueur d'onde.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon\Omega^2}{\Omega^2 - \omega^2 + \gamma_j(\omega)} \quad \text{Équation 67}$$

L'amortissement est décrit de la façon suivante :

$$\gamma_j(\omega) = \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}} \left[D(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}) - D(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}) \right] + iA_j \left[e^{-4\ln 2 (\frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j})} - e^{-4\ln 2 (\frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j})} \right]$$

Équation 68

Où A_j , ω_j et σ_j représente respectivement l'amplitude, la position du pic et la largeur à mi-hauteur du $j^{\text{ème}}$ terme. D représente la fonction de Dawson qui est explicité ci – après :

$$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad \text{Équation 69}$$

L'équation 28 est combinée avec les formules de Fresnel (équation 31) pour obtenir la réflectance à incidence normale.

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} - 1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{Équation 70}$$

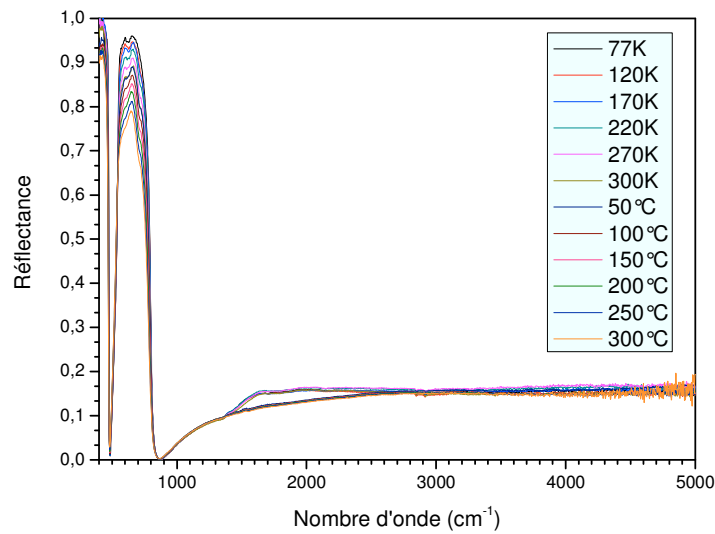


Figure 111 : Spectres de réflectance de SrTiO₃ en fonction de la température

La figure 14 présente l'étude de la réflectance du substrat SrTiO₃ en fonction de la température. L'augmentation de la réflectance vers 1500cm⁻¹ est due à la laque d'argent, utilisée pour maintenir le substrat, qui apporte sa contribution à la réflectance totale.

La figure 15 présente les spectres expérimentaux et modélisé de la réflectance de SrTiO₃ à 77K et 50°C.

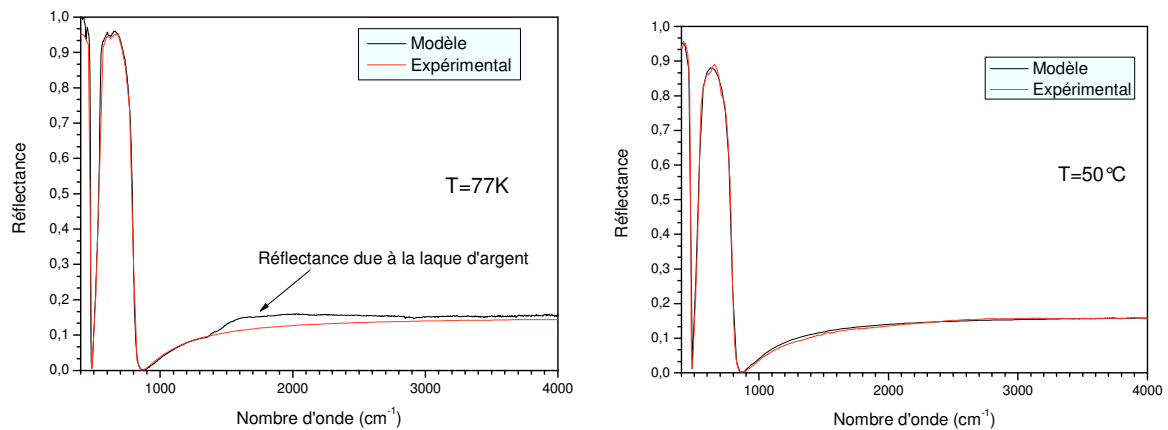


Figure 112: Spectres expérimentaux et modélisé de SrTiO₃ à 77K et 50°C

A partir de la fonction diélectrique modélisée et en utilisant l'équation, nous pouvons extraire les indices optiques de SrTiO₃ à 77 K et à 50°C. Les indices sont présentés à la figure suivante.

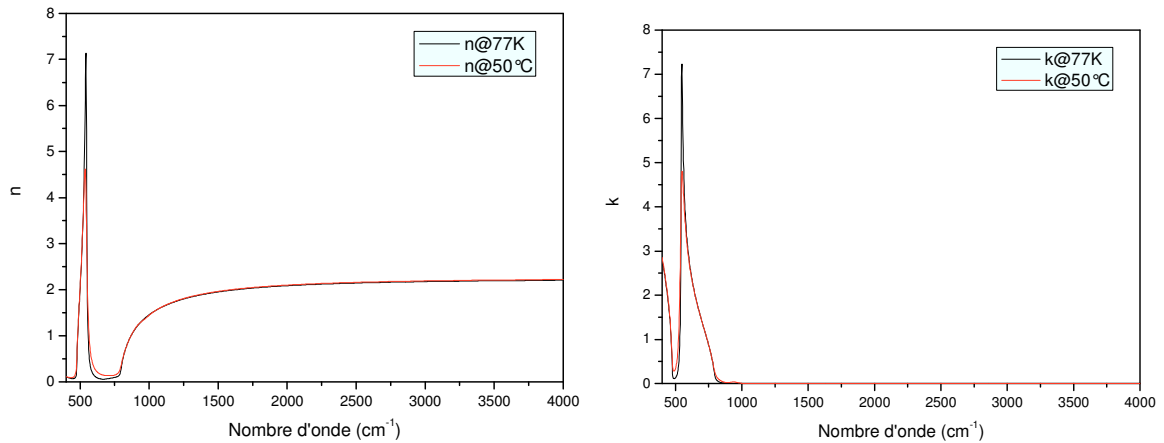


Figure 113 : Indices optiques n et k de SrTiO₃ à 77K et à 50°C.

Sur la figure 16, on observe une légère évolution des indices optiques en fonction de la température, cette variation correspond à la diminution de la réflectance en fonction de la température dans la gamme des nombres d'onde inférieure à 1000cm⁻¹.

ii Etude de la réflectance infrarouge et détermination des indices optiques de la couches déficitaire en oxygène

Nous avons réalisé des mesures de réflectance en température sur les couches minces de Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃ en fonction du nombre de recuit sous pression d'oxygène afin de montrer l'influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés infrarouges. Les premières mesures ont été réalisées sur des couches ayant subie deux recuits sous pression d'oxygène. La figure 16 présente à gauche les spectres en température de cette première série de mesures.

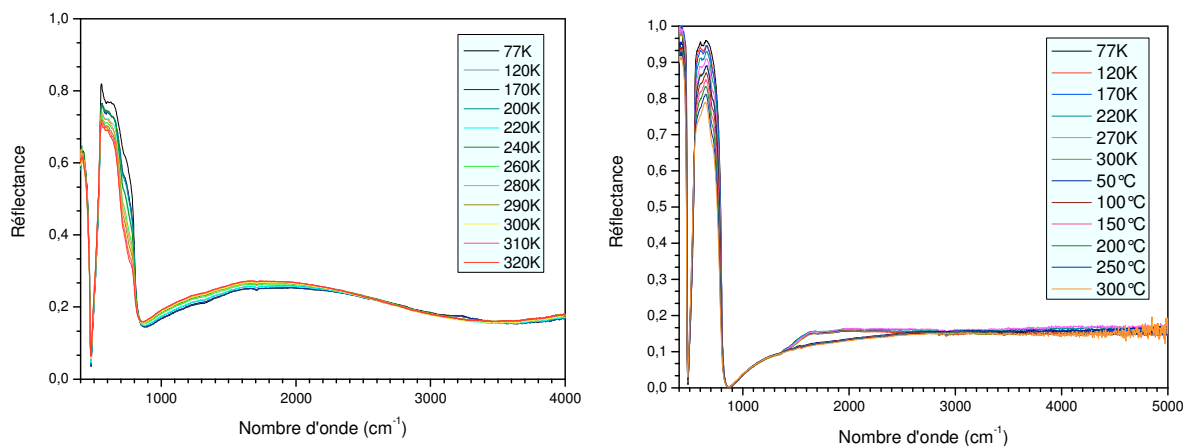


Figure 114: A gauche, Spectres de réflectance en température pour une couche mince de Nd_{0,3}Sm_{0,7}NiO₃ déposée sur du SrTiO₃ et recuite 2 fois sous pression d'oxygène A droite, les spectres de réflectance du substrat en température.

Les spectres de réflectance en température de la couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite deux fois sous pression d'oxygène présentent une légère évolution des bandes d'absorption aux environs de 750cm^{-1} . Cependant, en comparant ces spectres avec les spectres de réflectance du substrat en température, on remarque que l'allure des spectres est globalement identique. De plus, nous n'observons pas de transition métal – isolant abrupte.

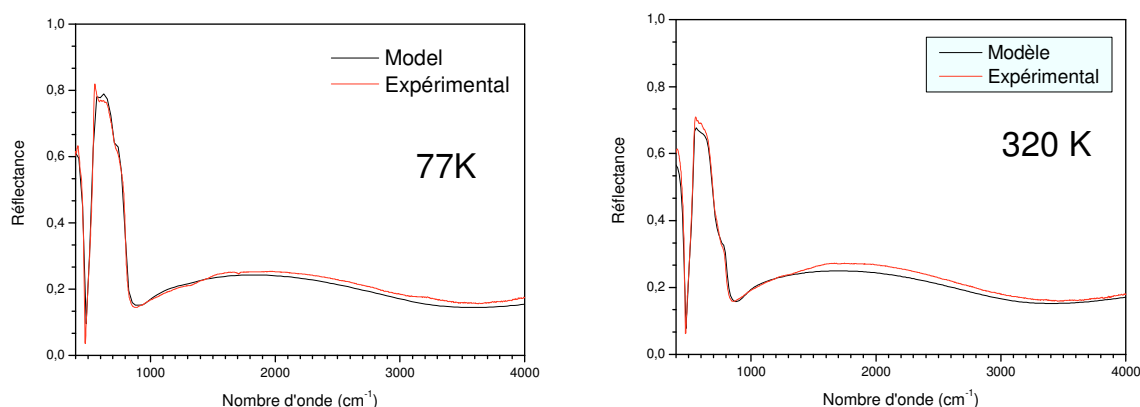


Figure 115 : Spectres expérimentaux et spectres modélisés à 77K et à 320K de la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite deux fois sur le substrat de SrTiO_3 .

Pour modéliser les spectres de réflectance de la couche mince sur le substrat de SrTiO_3 , nous avons utilisé un modèle issue de la publication de Songprakob et al.¹⁰⁸. Ce modèle prend en compte les multiples réflexions à l'intérieur du substrat et de la couche mince ainsi que les interférences de la couche mince. Au niveau des paramètres d'affinement, le modèle a pour variables : les épaisseurs (paramètres connus) et les fonctions diélectriques de la couche mince et de substrat. La fonction diélectrique du substrat a été déterminée grâce aux mesures réalisées sur le substrat seul. La fonction diélectrique de la couche mince, seul paramètre variable dans le modèle, a été simulé mathématiquement en faisant appel à une interpolation de Fritsch Carlson.

L'affinement du spectre de la réflectance de la couche mince sur SrTiO_3 par le modèle proposé par Songprakob et al.¹⁰⁸ permet de déterminer la fonction diélectrique de la couche mince et de calculer, en utilisant l'équation 28, les indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$.

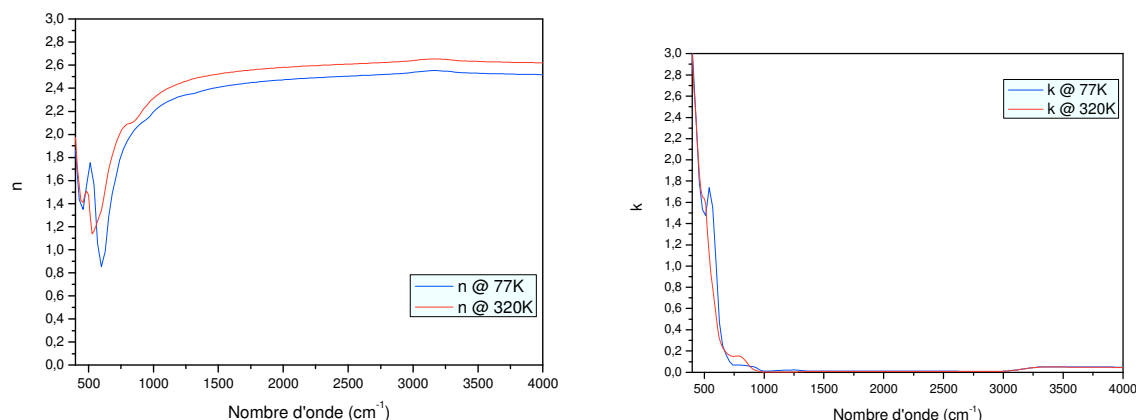


Figure 116 :Indices optiques n et k à 77K et 320K déterminés à partir de la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite deux fois déposée sur le substrat de SrTiO_3 .

Les indices obtenus pour la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite deux fois sous pression d'oxygène sont présentés à la Figure 116.

L'évolution des indices n et k en fonction de la température est très faible ce qui correspond à un très faible comportement thermochrome du matériau.

iii Etude de la reflectance infrarouge et détermination des indices optiques de la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$

La deuxième série de mesures a été réalisée sur la couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite 3 fois sous pression d'oxygène. Les spectres de réflectance en fonction de la température sont présentés à la figure 17. Pour rappel, les spectres de réflectance de SrTiO_3 en fonction de la température sont également représentés.

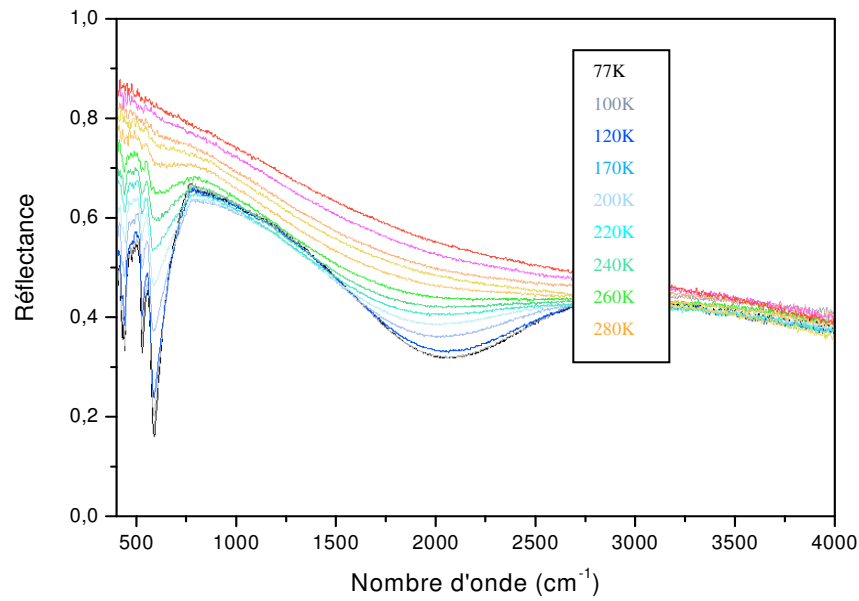


Figure 117: Spectres de réflectance de la couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déposée sur SrTiO_3 recuite 3 fois sous pression d'oxygène,

Sur la Figure 117, on observe l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la température caractéristique d'une transition métal – isolant abrupte. A basse température, la couche mince est dans un état semi – conducteur caractérisé par la présence de bandes d'absorption (phonons). Avec l'augmentation de la température, l'échantillon devient de plus en plus conducteur, les bandes d'absorption disparaissent progressivement. L'échantillon se trouve dans un état métallique pour lequel la réflectance est plus élevée que l'état semi – conducteur.

Nous remarquons , dans la gamme 750 cm^{-1} à 2500 cm^{-1} , une variation de la réflectance a basse température qui n'a pas été observée dans la littérature. A basse température, la couche mince est dans l'état semi – conducteur, transparent aux infrarouges. Par conséquence, on observe : la couche mince, l'interface couche / substrat mais également le substrat.

Nous avons rapidement simulé l'interface entre le substrat et la couche mince en utilisant une loi de mélange des deux matériaux. Les indices optiques utilisés sont ceux du substrat et les indices de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déterminés à partir de la littérature.

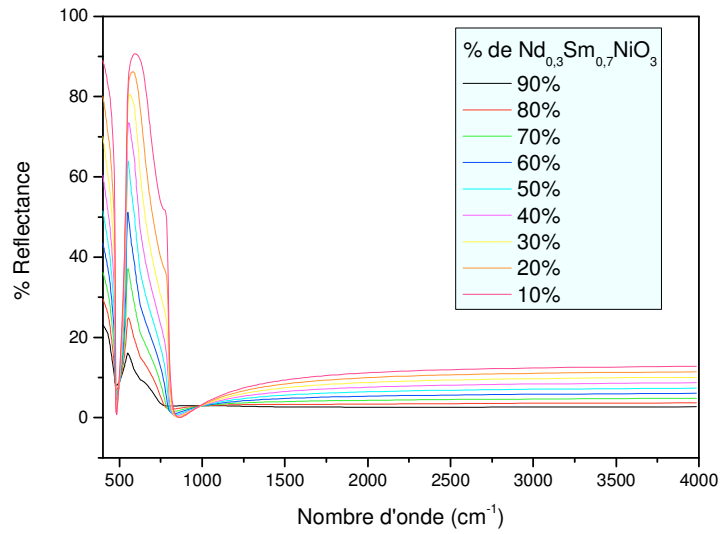


Figure 118: Simulation de spectres de réflectance de l'interface substrat / couche mince en utilisant l'approximation des milieux effectifs.

La simulation de l'interface comme un mélange des deux matériaux, ne fait pas apparaître un comportement semblable à celui observé sur nos mesures.

Nous nous sommes donc intéressés au substrat et aux éventuelles modifications que pouvaient engendrer les différents recuits sous pression.

La figure montre l'évolution du spectre de réflectance en fonction de la température d'un substrat de SrTiO_3 déficitaire en oxygène. Sur cette figure, on remarque la présence du même comportement que l'on observe sur les spectres présentés à la Figure 117.

L'évolution de la réflectance dans la gamme $750 \text{ cm}^{-1} - 2000 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être due à une modification structurale du substrat lors des traitements thermiques.

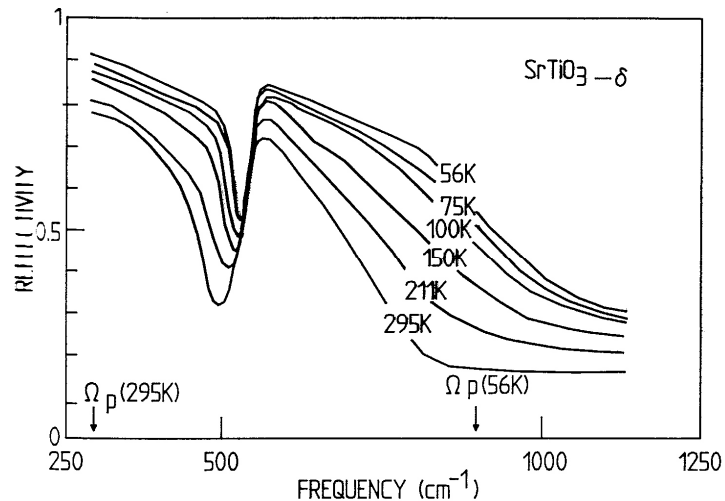


Figure 119: Spectres de réflectance de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ en fonction de la température¹⁰⁹

Nous avons calculé la réflectance intégrée sur les bandes II et III pour l'échantillon couche mince déposée sur un substrat de SrTiO_3 . Les résultats sont présentés à la Figure 120

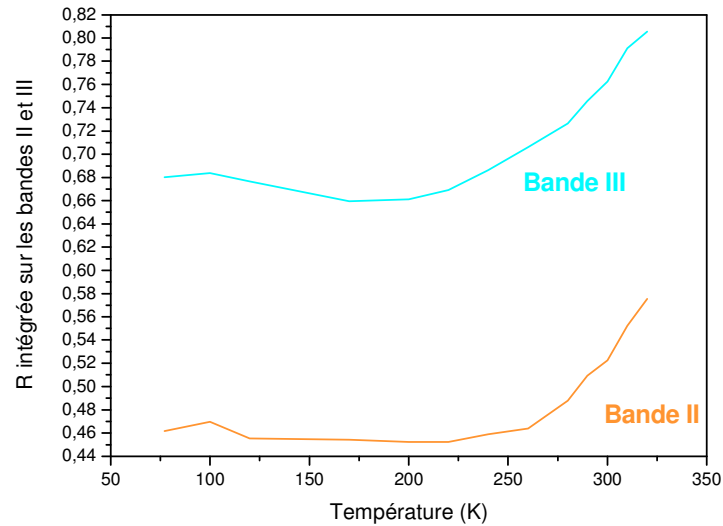


Figure 120: Réflectance intégrée en bande II et bande III pour l'échantillon couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déposée sur un substrat de SrTiO_3

De la même manière que précédemment, nous nous sommes inspirés du modèle décrit par Songprakob et al¹⁰⁸. pour simuler le spectre de réflectance de la couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sur SrTiO_3 . Les paramètres d'affinement sont identiques à ceux mentionnés précédemment. Il faut noter, cependant, que la fonction diélectrique de la couche mince a été décrite mathématiquement en utilisant le modèle de Drude à double amortissement plus oscillateurs.

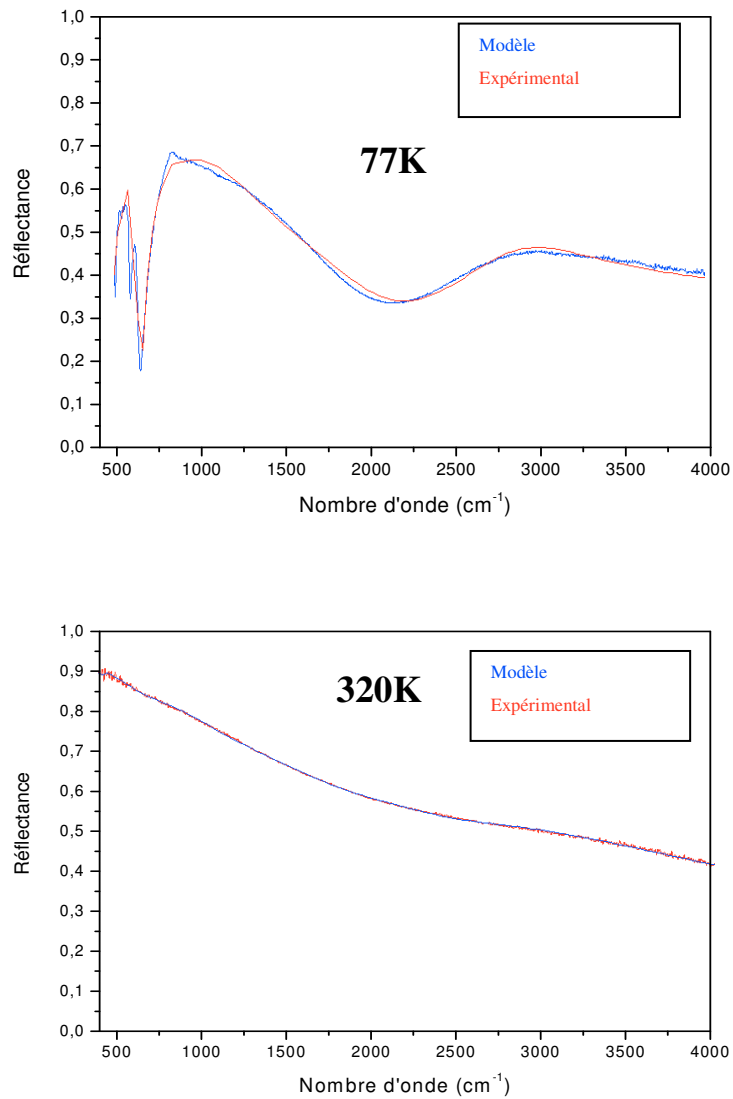


Figure 121 : Spectres modélisés et spectres expérimentaux à 77K et à 320K

Les indices optiques de la couche mince sont calculés, à partir de la fonction diélectrique, en utilisant l'équation 28.

Les indices optiques calculés sont présentés à la Figure 122

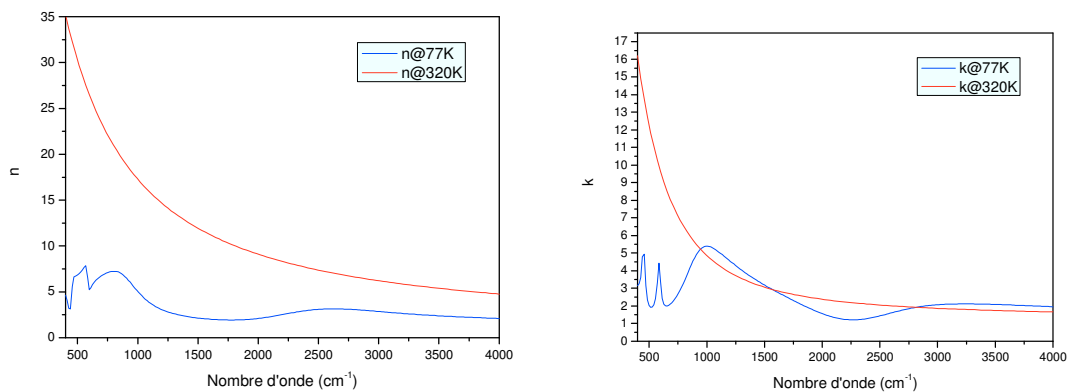


Figure 122 : Indices optiques déterminés à 320K et à 77K

La Figure 122 montre les indices n et k de la couches minces de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ recuite trois fois sous pression d'oxygène dans l'état semi – conducteur et dans l'état métallique.

On observe pour les deux indices, des valeurs de n et de k très différentes dans l'état semi – conducteur et dans l'état métallique. Alors qu'à basse température, n varie dans la gamme [2,5 – 8], dans l'état métallique, n varie dans la gamme [5 – 35] . De même pour k , dans l'état semi – conducteur, il est compris dans la gamme [2 – 6] alors qu'à haute température, il varie entre 2 et 16. Cette évolution des indices optiques en fonction de la température traduit le comportement thermochrome du matériau et son passage d'un état semi – conducteur à basse température à un état métallique au dessus de la température de transition métal - isolant.

C Simulations de comportement optique

1 Simulation d'une couche mince sur un substrat de SrTiO_3

A partir des indices obtenus précédemment, nous avons simulé le comportement d'une couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ d'une épaisseur de 277nm déposée sur un substrat de SrTiO_3 d'épaisseur 1mm. Pour cela nous avons utilisé le logiciel Film Wizard commercialisé par la société SCI. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 123.

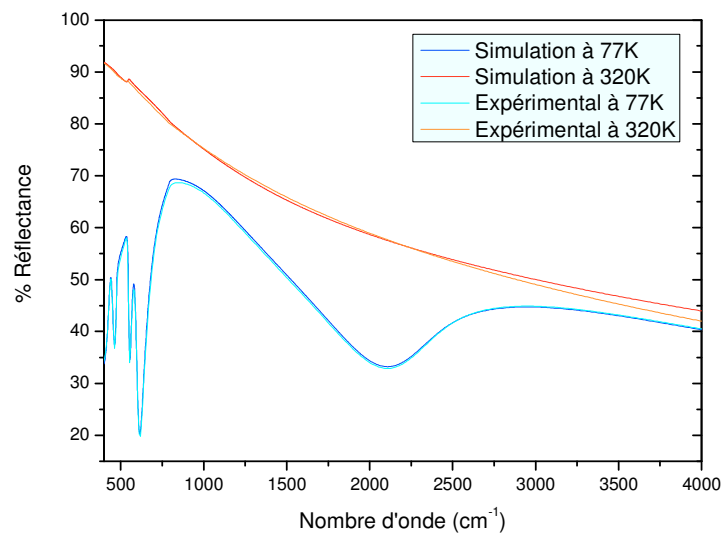


Figure 123 : Simulation du comportement optique de la couche de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sur le substrat de SrTiO_3 en utilisant les indices optiques déterminés précédemment

Lorsque nous simulons le comportement optique d'une couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ déposée sur un substrat de SrTiO_3 (Figure 123), nous observons une bonne corrélation entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux.

2 Simulation du comportement d'une céramique à 5°C et à 100°C.

A l'aide des indices définis précédemment, nous avons essayé de simuler le comportement d'une céramique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ à 278K et à 320K afin de comparer les résultats simulés aux mesures réalisées.

Pour déterminer les indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ à 278K, nous avons employé la même démarche : Modélisation du spectre de SrTiO_3 à 280K, puis modélisation de l'empilement couche mince sur substrat à 280K. A l'issue de ces modélisation, nous avons extrait les indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ à 280K.

Dans le chapitre III, nous avons, par un rapide calcul, estimé la densité de la céramique à environ 45%. Afin de simulé le comportement de cette céramique, nous avons considéré que cet échantillon était un mélange de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ et d'air. La simulation s'appuie sur l'approximation des milieux effectifs.

i Approximation des milieux effectifs

La théorie des milieux effectifs regroupe des modèles physiques permettant d'estimer les propriétés macroscopiques d'un milieu en fonction des propriétés de chaque constituant et des caractéristiques du mélange. L'équation générale de la théorie des milieux effectifs est la suivante :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h} \quad \text{Équation 71}$$

Où ϵ_j et f_j sont respectivement la fonction diélectrique et la fraction volumique de la phase j , ϵ et ϵ_h sont respectivement les fonction diélectrique du matériau effectif et du matériau hôte. m représente le nombre de phases qui constitue le matériau effectif et Y est relié au facteur d'écran ou de dépolarization.

La valeur assignée à ϵ_h dépend du modèle utilisé. Dans le cas du modèle de Maxwell – Garnett, le matériau hôte est le premier matériau, par conséquent l'équation 72 devient :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + Y\epsilon_1} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_1}{\epsilon_j + Y\epsilon_1} \quad \text{Équation 73}$$

Le modèle de Bruggeman est obtenu en posant $\epsilon_h = \epsilon$ (théorie auto – cohérente) :

$$0 = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + Y\epsilon} \quad \text{Équation 74}$$

Le choix entre ces deux modèles dépend de la microstructure du matériau. Le modèle de Maxwell – Garnett s'applique lorsque le matériau hôte est totalement entouré par les autres matériaux. Les limites de validité de ce modèle est la taille et la répartition des inclusions. Celles – ci doivent être de petites tailles par rapport à la longueur d'onde incidente et elles

doivent être éloignées les unes des autres. Ce modèle est souvent utilisé dans le cadre des Cermets ($\text{Ag} - \text{SiO}_2$).

Le modèle de Bruggeman s'applique dans le cadre de la modélisation d'une microstructure agglomérée ou aléatoirement dispersée dans une matrice.

ii Simulation du comportement de la céramique

Pour simuler le comportement de la céramique, nous avons utilisé l'approximation des milieux effectifs avec le modèle de Bruggeman. Nous avons considéré la céramique comme étant un mélange d'air ($n=1$, $k=0$) et de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ dans les proportions volumiques 55%/45%. Les spectres simulés sont comparés aux spectres expérimentaux à la figure suivante.

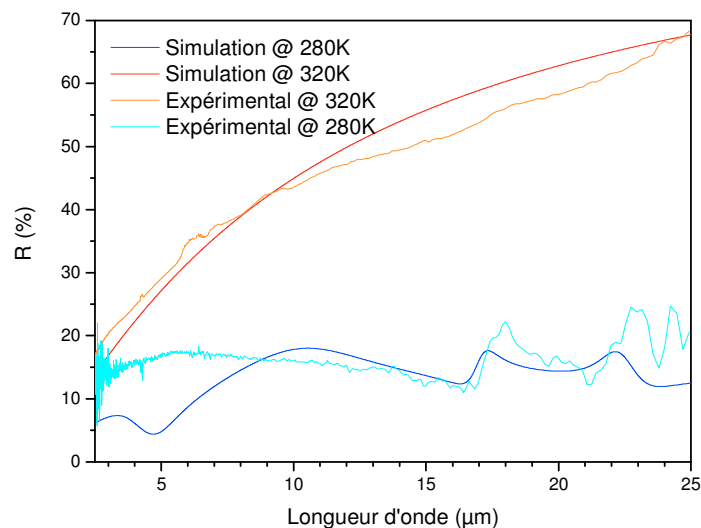
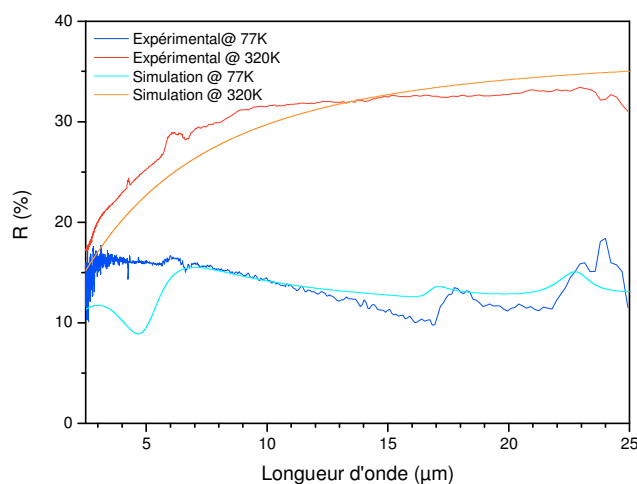


Figure 124: Spectres simulés à 280K et 320K d'un matériau de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ poreux – Comparaison avec les spectres expérimentaux de la céramique.

A 320K, le spectre simulé est caractéristique d'un matériau métallique. On observe une bonne corrélation entre la simulation et l'expérience. A basse température, le spectre simulé est caractéristique d'un comportement semi – conducteur (présence de bandes d'absorption caractéristique de l'état basse température). La position des bandes d'absorption est cohérente avec le spectre expérimental mais également avec les résultats publiés par Mustapha Zaghrioui⁹⁸. Cependant, on remarque une différence importante dans l'allure des spectres. Cette différence peut être liée à la modification du substrat pendant les traitements thermiques. En effet, dans le modèle que nous avons utilisé pour déterminer les indices optiques de la couche mince, nous avons utilisé les paramètres optiques déterminés sur un substrat vierge. Or si le substrat évolue, le modèle attribue cette évolution non pas au substrat mais à la couche.

3 Simulation du comportement de pigments actifs dans du KBr

i Comparaison entre la simulation et l'expérimental



De la même manière que précédemment, nous avons simulé le comportement de poudres de nickelates de terre – rare dans une matrice inorganique (KBr). Nous avons comparé nos résultats aux mesures expérimentales. A haute température, le spectre simulé est cohérent avec le spectre expérimental. A basse température, nous observons, de la même manière que pour les simulations de la céramique, une position des bandes d'absorption de phonon cohérente mais une différence dans l'allure des spectres aux courtes longueurs d'onde.

ii Comportement d'un composite matrice inorganique / pigment actif en fonction du taux de charge

Nous avons simulé avec l'approximation des milieux effectifs, le comportement thermochrome de composite actif, de matrice KBr, en fonction du taux de charge en pigment de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. Les simulations ont été réalisées en fixant l'épaisseur du composite à 1mm de sorte que, par son épaisseur, ils soient opaques aux infrarouges. Pour les simulations, nous avons utilisé le modèle de Bruggeman. Les résultats sont présentés à la figure ci-dessous :

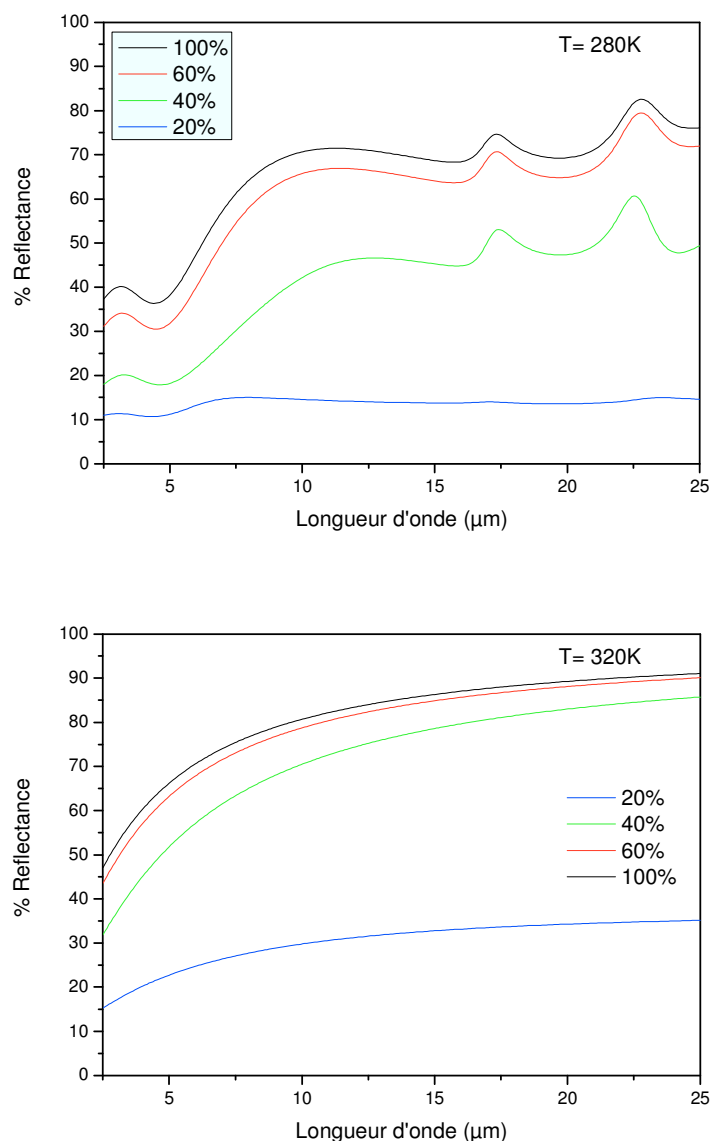


Figure 125: Simulation du comportement d'un composite KBr / pigment actif en fonction du taux de charge

Sur la figure 126 , nous observons, pour chaque composite, un comportement themrochrome. A basse température, les composites sont dans un état semi – conducteur, alors qu'à haute température, ils sont dans un état métallique. A partir des ces simulations, il nous a été possible de calculer les contrastes en réflectance intégrée sur les bande II et III. Les valeurs sont présentées dans le tableau 16.

	Contraste Bande II (%)	Contraste Bande III (%)
20%	11,53%	16,26%

40%	31,78%	28,07%
60%	29,64%	14,84%
100%	26,72%	11,98%

Tableau 17: Contrastes intégrés en bande II et bande III de différents composites KBr / pigments actifs

Ce tableau met en évidence une évolution du contraste avec le taux de charge en pigment actifs. Les résultats les plus prometteurs sont obtenus pour un taux de dispersion de 40%.

4 Comportement d'un composite matrice organique / pigment actif en fonction du taux de charge

Nous avons simulé le comportement optique d'un composite hybride polymère / pigment actif. Pour cela, nous avons choisi un polymère transparent dans la gamme infrarouge. Les simulations des composites hybrides d'épaisseur 0,01mm ont été réalisées à partir de l'approximation des milieux effectifs en utilisant le modèle de Bruggeman. Les simulations du spectre d'absorbance sont présentées à la Figure 127: Simulations du comportement optique de composites hybrides en fonction du taux de charge en pigments actifsFigure 127.

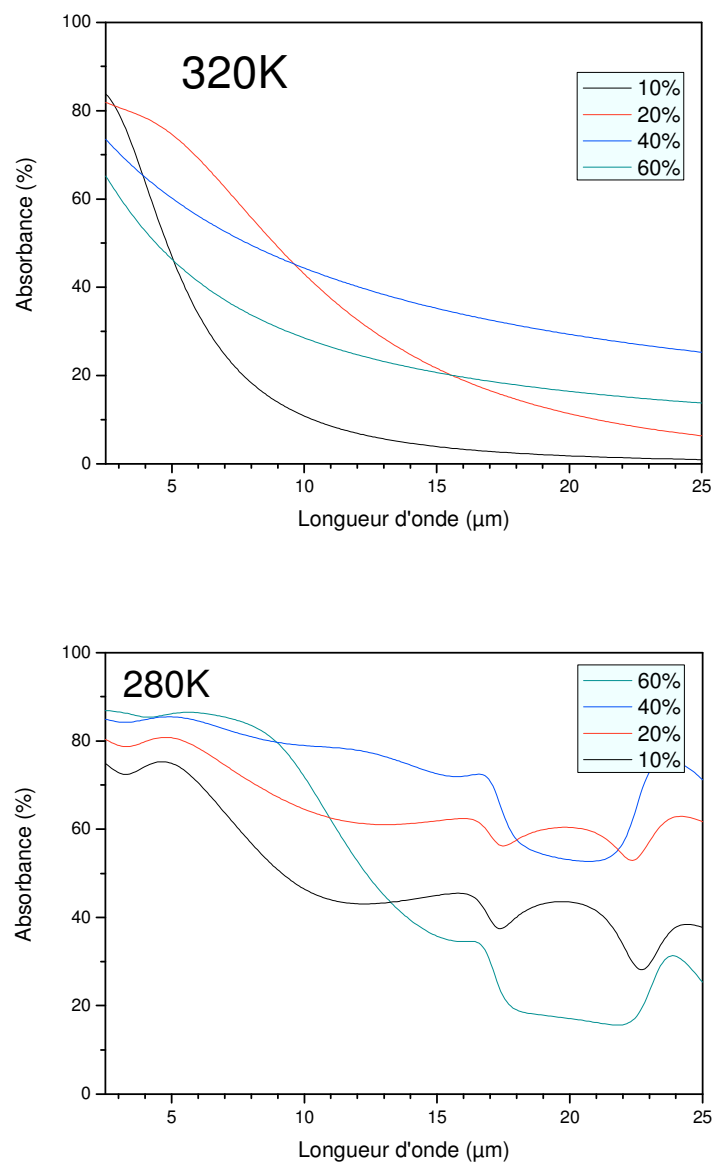


Figure 127: Simulations du comportement optique de composites hybrides en fonction du taux de charge en pigments actifs

Tous les composites simulés présentent un comportement thermochrome. Les contrastes intégrée en bande II et bande III ont été calculés et sont présentés dans le tableau

	Contraste Bande II (%)	Contraste Bande III (%)
10%	15,66%	53,23%
20%	3,32%	35,7%
40%	21,7%	20,53%
60%	34,95%	18,94%

Tableau 18: Contrastes intégrés en bande II et bande III de différents composites polymère / pigments actifs

Le tableau 4 montre , en bande III, une diminution du contraste thermochrome avec l'augmentation du taux de charge en pigment actif. Par contre, on observe ,en bande II, un comportement différent puisqu'à partir de 20% le contraste thermochrome augmente avec le taux de charge. Le compromis entre la bande II et la bande III serait obtenu pour un composite dont le taux de pigment thermochrome serait de 40%.

Les résultats présentés précédemment ont été simulés en utilisant un modèle de Bruggeman. Ces simulations ne prennent pas en compte les paramètres liés à la réalisation du composites tels que la présence de bulles d'air ou la porosité de la poudre. Il faut également noter que la qualité de la dispersion des pigment actifs intervient également ainsi que la granulométrie et la morphologie des pigments actifs.

D Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de montrer les difficultés inhérentes à la détermination des indices optiques (rugosité de surface des échantillons), et de mettre en lumière les différentes valeurs observées dans la littérature pour ces deux paramètres.

Pour nous affranchir des phénomènes de diffusion de surface, nous avons choisi de réaliser des couches minces de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sur un substrat de SrTiO_3 par pulvérisation cathodique. Des recuits sous pression d'oxygène ont permis de la synthèse d'une couche mince de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$.

La démarche adoptée pour déterminer les indices de la couche mince a été la suivante : tout d'abord nous avons étudié le comportement optique du substrat seul (mesure de réflectance en température), puis nous avons étudié le comportement optique de l'empilement « couche mince / substrat ». Pour décorréler la contribution du substrat à celle de la couche mince, nous avons utilisé le modèle présenté par Songprakob et al.

La couche mince déposée sur le substrat de SrTiO_3 présente un comportement thermochrome, les indices optiques déterminés à partir de cet échantillon évoluent avec la température. Les valeurs obtenues pour les indices optiques sont cohérentes avec un état semi – conducteur à basse température et un état métallique à haute température.

Cependant, nous émettons une réserve quant à une possible évolution du substrat pendant les traitements thermiques conduisant à introduire une incertitude sur l'exactitude des indices déterminés à basse température.

Diverses simulations ont été réalisées, en utilisant le modèle de Bruggeman de l'approximation des milieux effectifs, et ont été comparées aux spectres expérimentaux. On observe pour les simulations à haute températures une cohérence avec l'expérimental. Par contre, à basse température, on observe des divergences, qui peuvent être attribuées à une évolution du substrat.

Nous avons également réalisé quelques simulations du comportement de composites à base de pigment actifs. Il est apparu que pour les deux simulations, il existait un taux optimum de pigment thermochrome dispersé dans la matrice qui permettait d'obtenir des propriétés thermo – optiques très prometteuses.

Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une veille technologique sur les matériaux thermochromes, capables de répondre à la problématique de la furtivité infrarouge.

Parmi les matériaux thermochromes infrarouge, le dioxyde de vanadium est une référence et avait été l'objet d'une précédente thèse co – financée par la délégation générale à l'armement. Le but du travail de thèse, qui vous a été présenté, était donc d'évaluer les propriétés adaptatives, dans l'infrarouge, d'une famille de matériaux plus exotique : les nickelates de terre – rare. Ces matériaux, largement connus pour leur transition métal – isolant, n'avaient pas été étudiés, sous forme pulvérulente, pour une application à la discrétion infrarouge.

Ces travaux ont débuté par la synthèse et la caractérisation des propriétés thermo – optiques d'une céramique de composition $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. Les mesures spectroscopiques ont montré des variations d'émissivité de l'ordre de 25% en bande III et de 16% en bande II entre 5°C et 100°C. De plus, des observations par imagerie infrarouge ont conclu à une variation de la température apparente de la céramique, de sorte qu'à une température de 100°C, celle – ci apparaissent à 73°C. Ces mesures ont servi de référence aux mesures réalisées sur les poudres aux conditions de synthèse optimisées.

En vue d'une possible application industrielle, nous nous sommes focalisés, dans un second temps, sur l'optimisation des conditions de recuit sous pression, nécessaire à la stabilisation de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$. Des poudres de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ ont été synthétisées en utilisant une pression d'oxygène soit de 20 bars soit de 175 bars. Les premières caractérisations structurales de ces poudres (diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique) avaient permis de conclure à la quasi – équivalence de ces deux poudres. Or, des études en microscopie électronique en transmission et de spectroscopie infrarouge ont révélé des différences structurales entre ces deux poudres. Ces différences sont attribuables à la différence de pression durant le recuit susceptible d'induire un désordre local en oxygène au sein de la structure. Cependant, les variations thermochromes observées sur la poudre synthétisée sous une pression de 20 bars sont très intéressantes compte tenu de la diminution de la pression de synthèse.

Ce travail de thèse comporte également une étude sur la réalisation de composite hybride pigment actif / polymère. Nous avons mis en évidence une décomposition des pigments actifs dans les solvants couramment utilisés, ce qui a conduit à la réalisation de composite sans solvant par la méthode de compression à chaud.

Ce travail de thèse se conclut par la détermination des indices optiques de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ dans l'état semi – conducteur et métallique. L'extraction des indices optiques sur ce type de

matériau est assez délicate puisque dépendante de paramètres liés à l'échantillon tels que la rugosité de surface ou la taille des grains. Pour réaliser l'extraction des indices, nous avons choisi de travailler sur une couche mince de nickelate déposée sur un substrat de SrTiO_3 . A partir des indices extraits, nous avons simulé le comportement de pigments actifs dispersés dans différentes matrices (air, KBr, polymère). Une comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés a permis de mettre en évidence que le comportement des nickelates de terre – rare dispersés dans une matrice organique ne pouvait être modélisé par les modèles classiques de la théorie des milieux effectifs. Les modèles utilisés pour la simulation devraient tenir compte les paramètres liés à la réalisation des échantillons (dispersion des poudres, présence de bulles d'air).

A l'issue de ce travail de thèse, les résultats obtenus sur les poudres de nickelates de terre – rare sont semblables à ceux du dioxyde de vanadium sous forme pulvérulente. Cependant, tout comme pour le dioxyde de vanadium, l'application des nickelates de terre – rare sous forme pigment pour la furtivité infrarouge n'est pas envisageable, les niveaux d'émissivité et les variations thermochromes mesurés ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences militaires. Conceptuellement, la réalisation d'un empilement hybride d'une matrice transparente sur laquelle des poudres de nickelates de terre – rare de morphologie plaquettes seraient alignées, pourrait donner des résultats intéressants. Mais, pour le moment, les couches minces demeurent, pour les nickelates de terre – rare, la mise en forme la plus favorable pour une application à la furtivité infrarouge.

Bibliographie

- ¹ K. Sauvet, A. Rougier, L. Sauques, *Electrochromic WO₃ thin films active in the IR region*, Solar Energy Materials & Solar Cells 92, (2008), 209 – 215.
- ² F.J. Morin, *Oxides which show a metal – to – metal transition at the Neel temperature*, Physical Review letters 3, (1959), 34 – 36.
- ³ T.D. Manning, I.P. Parkin, M.E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, *Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten-doped vanadium dioxide*, Chem. Mater. 16,(2004), 744 – 749.
- ⁴ F. Beteille, L. Mazerolles, J. Livage, *Microstructure and metal – insulating transition of VO₂ thin films*, Materials Research Bulletin 34, (1999), 2177 – 2184.
- ⁵ F. Beteille, J. Livage, *Optical Switching in VO₂ films*, Journal of Sol-Gel Sciences and technology 13, (1998), 915 – 921.
- ⁶ J. Livage, G. Guzman, F. Beteille and P. Davidson, *Optical Properties of Sol-Gel Derived Vanadium Oxide Film*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, (1997), 857 – 865.
- ⁷ F. Guinneton, L. Sauques, J.C. Valmalette, F. Cros, J.R. Gavarri, *Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂ : electrical and infrared properties*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62, (2001), 1229 – 1238.
- ⁸ P. Jin, S. Tanemura, *V_{1-x}Mo_xO₂ thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films 281, (1996), 239 – 242
- ⁹ G. Guzman, F. Beteille, R. Morineau, J. Livage, *Thermochromic V_{1-x}Nb_xO₂ sol-gel thin films*, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 32, (1995), 851 – 861.
- ¹⁰ M.A. Sobhan, R.T. Kivaisi, B. Stjerna, C.G. Granqvist, *Thermochromism of sputter deposited W_xV_{1-x}O₂ film*, [Solar Energy Materials and Solar Cells](#) 44, (1996), 451 – 455.
- ¹¹ V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard, B. Raveau, *The manganite Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ :a rare distortion of the perovskite*, Solid State Communications 99, No. 3, 1996, 173-177.
- ¹² J. Wolfman, Ch. Simon, M. Hervieu, A. Maignan, and B. Raveau, *Increase of T_N up to 190K in the type II CMR Manganite Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃*, Journal of Solid State Chemistry 123, (1996), 413–416.
- ¹³ G. Tang, Y. Yu, Y. Cao, W. Chen, *The thermochromic properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃ compounds*, Solar Energy Materials and Solar Cells 92, (2008), 1298 – 1301.
- ¹⁴ G. Tang, Y. Yu, W. Chen, Y. Cao, *Thermochromic properties of manganese oxides La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ca,Ba)*, Materials Letters 62, (2008), 2914 – 2916.
- ¹⁵ P. Laffez, M. Zaghrioui, L. Reversat, P. Ruello, *Electron doped Sm_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskite manganite as potential infrared thermochromic switch*, Applied Physics Letters 89, (2006), 081909.
- ¹⁶ P. Laffez, C. Napierala, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, A. Hassini, M. R. Ammar, *Thermal emittance changes at the charge ordering transition of Sm_{0.35}Ca_{0.65}MnO₃*, Applied Physics Letters 93, (2008), 151910.
- ¹⁷ J. Hejtmanek, Z. Jirak, M. Marysko, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *Interplay between transport, magnetic and ordering phenomena in Sm_{1-x}Ca_xMnO₃*, Physical Review B 60, (1999), 20.
- ¹⁸ P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzari, P. W.Wang, T. C. Huang, *Synthesis, crystal structure and properties of metallic PrNiO₃ : comparison with metallic NdNiO₃ and semiconducting SmNiO₃*, Journal of Solid State Chemistry 91, (1991), 225 – 237.

- ¹⁹ J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, *Band gaps and electronic structure of transition – metal compounds*, Physical Review Letters 55, (1985), 418 – 421.
- ²⁰ J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R.M. Metzger, *Why some oxides metallic, while most are insulating?*, Physica C 182, (1991), 351 – 364.
- ²¹ J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Garcia – Munoz, M.T. Fernandez – Diaz, *Room-temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in RNiO₃ perovskites with small rare – earth cation (R=Ho, Y, Tm, Yb and Lu): a neutron diffraction study*, Physical review B 61, (2000), 1756 – 1763.
- ²² J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M.T. Casais, M. A. G. Aranda, and M. T. Fernandez-Diaz, *Metal–insulator transitions, structural and microstructural evolution of RNiO₃ (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) perovskites: evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic HoNiO₃ and YNiO₃*, Journal of American Chemical Society 121,(1999), 4754-4762
- ²³ M.Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, P. Laffez, *Electron diffraction and Raman scattering evidence of a symmetry breaking at the metal – insulator transition of NdNiO₃*, Physical Review B 64, (2001), 081102.
- ²⁴ K. Galicka, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans, 2005.
- ²⁵ [C. Girardot](#), [J. Kreisel](#), [S. Pignard](#), [N. Caillault](#), [F. Weiss](#), *Raman scattering investigation across the magnetic and metal – insulator transition in the rare – earth nickelate RNiO₃ (R=Sm, Nd) thin films*, Physical Review B 78, (2008), 104101.
- ²⁶ M. Medarde , J. Mesot, S. Rosenkranz, P. Lacorre, W. Marshall, S. Klotz, J.S. Loveday, G. Hamel, S. Hull, P. Radaelli, *Pressure-induced orthorhombic-rhombohedral phase transition in NdNiO₃*, Physica B 234, (1997) 15-17
- ²⁷ J.L. Garcia – Munoz, J. Rodriguez – Carvajal, P. Lacorre, J.B. Torrance, *Neutron – diffraction study of RNiO₃ (R= La, Pr, Nd, Sm) – Electronically induced structural – changes across the metal – insulator transition*, Physical Review B 46, (1992), 4414 – 4425.
- ²⁸ G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, A. Gire, [Tuning of Metal/Insulator Transition around Room Temperature of Perovskites Sm_{1-x}Nd_xNiO₃](#), Journal of Solid State Chemistry 120,(1995), 157-163
- ²⁹ A. Ambrosini, J. –F. Hamet, *Sm_xNd_{1-x}NiO₃ thin-film solid solutions with tunable metal–insulator transition synthesized by alternate-target pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters 82, (2003), 727 – 729.
- ³⁰ R.D. Sanchez, M.T. Causa, A. seoane, J. rivas, F. rivadulla, M. A. Lopez – Quintela, J.J. Perez – Cacho, J. Blasca, J. Garcia, *Metal –insulator transition and magnetic properties of La_{1-x}Eu_xNiO₃ (0≤x≤ 1)*, Journal of Solid State Chemistry 151, (2000), 1-11.
- ³¹ J.-F. Hamet, A. Ambrosini, R. Retoux, *Nd_{0.8}Y_{0.2}NiO₃ thin films with room – temperature metal – insulator transition deposited by pulsed laser ablation*, Journal of Applied Physics 93, (2003), 5136 – 5139.
- ³² F. Capon, P. Laffez, J.-F. Bardeau, P. Simon, P. Lacorre, M. Zaghrioui, *Metal – insulator transition at room temperature and infrared properties of Nd_{0.7}Eu_{0.3}NiO₃ thin films*, Applied Physics Letters 81, (2002), 619 – 621.
- ³³ A. Wittlin, A.M. Gerrits, X. Granados, J.L. Gracia – Munoz, J. Fontcuberta, *Far – infrared study of the metal – insulator transition in PrNiO₃ and NdNiO₃*, Physica C 235, (1994), 1289.
- ³⁴ T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, T. Tokura, J.B. Torrance, *Optical Spectroscopie of the metal – insulator transition in NdNiO₃*, Physical Review B 51, (1995), 4830.

- ³⁵ N.E. Massa, J. A. Alonso, M. J. Martinez – Lope, I. Rasines, *Reflectivity, transmission and photoinduced infrared spectra of NdNiO₃*, Physical Review B 56, (1997), 986.
- ³⁶ M.A. Mrogiński, N.E. Massa, H. Salva, J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, *Metal – insulator phase transition of SmNiO₃ and PrNiO₃ : Electrons in polaronic medium*, Physical Review B 60, (1999), 5304.
- ³⁷ H. Falcon, M.J. Martinez – Lope, J.A. Alonso, J. L. G. Fierro, *Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln, Sr)NiO₃ (Ln = Pr, Sm, Eu) Perovskites*, Solid State Ionics 131, (2000), 237 – 248.
- ³⁸ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M.A. Hidalgo, *Hole and Electron doping of RNiO₃ (R = La, Nd)*, Journal of Solid State Chemistry 116, (1995), 146 – 156.
- ³⁹ M.T. Escote, A.M.L. da Silva, J.R. Matos, R.F. Jardim, *General Properties of Polycrystalline LnNiO₃ (Ln = Pr, Nd, Sm) Compounds Prepared through Different Precursors*, Journal of Solid State Chemistry 151, (2000), 298 – 307.
- ⁴⁰ G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J.L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J.G. Théobald, A. Gire, *Tuning of Metal / Insulator Transition around Room Temperature of Perovskite Sm_{1-x}Nd_xNiO₃*, Journal of Solid State Chemistry 120, (1995), 157 – 163.
- ⁴¹ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M.A. Hidalgo, *Hole and Electron Doping of RNiO₃ (R=La, Nd)*, Journal of Solid State Chemistry 116, (1995), 146 – 156.
- ⁴² S. Mattei, *Rayonnement thermique des matériaux opaques*, Techniques de l'Ingénieur, Dossier BE8210.
- ⁴³ F. Cabannes, *Température de surface : mesure radiative*, Techniques de l'Ingénieur, Dossier R2735.
- ⁴⁴ P. Hervé, *Mesure de l'émissivité thermique*, Techniques de l'Ingénieur, Dossier R2737.
- ⁴⁵ G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Journal of Solid State Chemistry 3, (1971), 582.
- ⁴⁶ S.-J. Kim, I. Presniakov, G. Demazeau, K. Pokholok, A. Baranov, A. Sobolev, D. Pankratov, N. Ovanesyan, *Mossbauer Investigation of ⁵⁷Fe – Doped Ni (III) Perovskites ANi_{0.98}Fe_{0.02}O₃ (A=Pr, Nd, Sm, Y, Lu, Tl) versus temperature*, Journal of Solid State Chemistry 168, (2002), 126 – 133.
- ⁴⁷ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M.T. Casais, J.L. Garcia – Munoz, M.T. Fernandez – Diaz, *Room – temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in RNiO₃ perovskites with small rare – earth cations (R = Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu): A neutron diffraction study*, Physical Review B 61, (2000), 1 756 – 1 763.
- ⁴⁸ G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J.L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J.G. Theobald, A. Gire, *Tuning of Metal / Insulator Transition around Room Temperature of Perovskite Sm_{1-x}Nd_xNiO₃*, Journal of Solid State Chemistry 120, (1995), 157 – 163.
- ⁴⁹ R. Mortimer, M. T. Weller, P. Henry, *Pressure – induced change of electronic state in samarium nickelate, SmNiO₃, around 1.1 GPa: An infrared spectroscopic study*, Physica B 271, (1999), 173 – 179.
- ⁵⁰ J. B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzari, E.J. Ansaldo, C. Niedermayer, *Systematic study of insulator – metal transitions in perovskites RNiO₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge – transfer gap*, Physical Review B 45, (1992), 8 209 – 8 212.
- ⁵¹ P.C. Canfield, J.D. Thompson, S.-W. Cheong, L.W. Rupp, *Extraordinary pressure dependence of the metal – to – insulator transition in the charge – transfer compounds NdNiO₃ and PrNiO₃*, Physical review B 47, (1993), 12 357 – 12 360.
- ⁵² M.T. Escote, A.M. Da Silva, J.R. Matos, R.F. Jardim, *General Properties of Polycrystalline LnNiO₃ (Ln = Pr, Nd, Sm) Compounds Prepared through Different Precursors*, Journal of Solid State Chemistry 151, (2000), 298 – 307.

- ⁵³ J.K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth, F.J. Disalvo, *Synthesis and Properties of NdNiO₃ Prepared by Low Temperature Methods*, Journal of Solid State Chemistry **81**, (1989), 208 – 216.
- ⁵⁴ P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzari, P.W. Wang, T.C. Huang ; *Synthesis, Crystal Structure and Properties of Metallic PrNiO₃ : Comparison with NdNiO₃ and Semiconducting SmNiO₃*, Journal of Solid State Chemistry **91**, (1991), 225 – 237.
- ⁵⁵ M. Medarde, P.Lacorre, K. Conder, J. Rodriguez – Carjaval, S. Rosenkranz, F. Fauth, A. Furrer, *Evidence for electron – lattice coupling in RNiO₃ perovskites*, Physica B **241 – 243**, (1998), 751 – 757.
- ⁵⁶ X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, J.B. Torrance, *Metastable metallic state and hysteresis below the metal – insulator transition in PrNiO₃*, Physical Review B **46**, (1992), 15 683 – 15 688.
- ⁵⁷ X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, L. Manosa, J.B. Torrance, *Metallic state and the metal –insulator transition of NdNiO₃*, Physical Review B **46**, (1993), 11 666 – 11 672.
- ⁵⁸ I.V. Nikulin, M.A. Novojilov, A.R. Kaul, S.N. Mudretsova, S.V. Kondrashov, *Oxygen nonstoichiometry of NdNiO_{3-δ} and SmNiO_{3-δ}*, Materials Research Bulletin **39**, (2004), 775 – 791.
- ⁵⁹ I.V. Nikulin, M.A. Novojilov, A.R. Kaul, A.F. Maiorova, S.N. Mudretsova, *Synthesis and transport properties study of Nd_{1-x}Sm_xNiO_{3-δ} solid solutions*, Materials Research **39**, (2004), 803 – 810.
- ⁶⁰ Patent n° 3 330 697, United States Patent Office, Patented July 11, 1967, M.P. Pechini, Filed Aug. 26 1963 Ser. No. 304 434.
- ⁶¹ J.D.G. Fernandes, D.M. Araujo Melo, L.B. Zinner, C.M. Salustiano, Z.R. Silva, C. Alves Junior, J.A.P. da Costa, E. Longo, *Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors*, Journal of Alloys and Compounds **344**, (2002), 157 – 160.
- ⁶² J. Perez – Cacho, J. Blasco, J. Garcia, J. Stankiewicz, *Electronic and magnetic phase diagram of SmNi_{1-x}Co_xO₃*, Physical Review **59**, (1999), 14 424 – 14 431
- ⁶³ R.D. Sanchez, M.T.Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez – Quintela, J.J. Perez – Cacho, J. Blasco, J. Garcia, *Metal –Insulator Transition and Magnetic Properties of La_{1-x}Eu_xNO₃ (0<=x<=1)*, Journal of Solid State Chemistry **151**, (2000), 1- 11.
- ⁶⁴ C.Piamonteze, H.C.N. Tolentino, A.Y. Ramos, *The phase – derivative method in EXAFS applied to the study of rare earth nickel perovskites*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **246**, (2006), 151 – 157.
- ⁶⁵ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M. T. casais, M.A.G. Aranda, M.T. Fernandez – Diaz, *Metal – insulator transitions, Structural and Microstructural Evolution of RNiO₃ (R=Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) Perovskites: Evidence for Room – Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic HoNiO₃ and YNiO₃*, Journal of American Chemical Society **121**, (1999), 4 754 – 4 762.
- ⁶⁶ M.A. Mrogiński, N.E. Massa, H. Salva, J.A. Alonso, M.J Martinez – Lope, *Metal – insulator phase transitions of SmNiO₃ and PrNiO₃ : Electrons in a polaronic medium*, Physical Review B **60**, (1999), 5 305 – 5 311.
- ⁶⁷ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M.A. Hidalgo, *Hole and Electron Doping of RNiO₃ (R=La, Nd)*, Journal of Solid State Chemistry **116**, (1995), 146 – 156.
- ⁶⁸ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, I. Rasines, *Preparation, Crystal Structure and Metal – to – Insulator Transition of EuNiO₃*, Journal of Solid State Chemistry **120**, (1995), 170 – 174.
- ⁶⁹ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, M.T. Casais, M.A.G. Aranda, M.T. Fernandez – Diaz, *Metal – Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of RNiO₃ (R= Sm, Eu, GD, Dy, Ho, Y) Perovskites: Evidence for*

- Room – temperature Charge Disproportionation in Monoclinic HoNiO_3 and YNiO_3 , Journal of American Chemical Society **121**, (1999), 4 754 – 4 762.
- ⁷⁰ H. Falcon, M.J. Martinez – Lope, J.A. Alonso, J.L.G Fierro, *Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{NiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) Perovskites*, Solid State Ionics **131**, (2000), 237 – 248.
- ⁷¹ J.A. Alonso, M.J. Martinez – Lope, H. Falcon, R.E. Carbonio, *On the correlation of Ni oxidation states and electronic conductivity of $(\text{R}, \text{A})\text{NiO}_{3-d}$ ($\text{R}=\text{lanthanides}$, $\text{A}=\text{alkaline earths}$, Th) perovskites with catalytic activity for H_2O_2 decomposition*, Physical Chemistry Chemical Physics **1**, (1999), 3025 – 3030.
- ⁷² J.L. Garcia – Munoz, M. Suaaidi, M.J. martinez – Lope, J.A. Alonso, *Influence of carrier injection on the metal – insulator transition in electron – and hole – doped $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ perovskites*, Physical Review B **52**, (1995), 13 563 – 13 569.
- ⁷³ A. Tiwari, R.P. Rajeev, *Effect of oxygen stoichiometry on the electrical resistivity behaviour of $\text{NdNiO}_{3-\delta}$* , Solid State Communications **109**, (1999), 119 – 124.
- ⁷⁴ A. Tiwari, K.P. Rajeev, T.K. Nath, A.K. Nigam, *Metal – insulator transition in $\text{NdNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$* , Solid State Communications **110**, (1999), 109 – 114.
- ⁷⁵ S. Fujihara, G. Murakami, T. Kimura, *Oxygen deficiency and electrical conductivity of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-y}$ ($\text{A}=\text{alkaline earth}$) prepared by low temperature process*, Journal of Alloys and Compounds **243**, (1996), 70 – 76.
- ⁷⁶ J. Garcia, D. Beltran, F. Sapina, M.J. sanchis, *Synthesis and characterization of NdNiO_3 prepared by low temperature methods*, Journal of Alloys and Compounds **188**, (1992), 170 – 173.
- ⁷⁷ M.A. Hayward, M.J. Rosseinsky, *Synthesis of the infinite layer $\text{Ni}(\text{I})$ phase NdNiO_{2+x} by low temperature reduction of NdNiO_3 with sodium hydride*, Solid State Sciences **5**, (2003), 839 – 850.
- ⁷⁸ A. Douy, *Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses*, International Journal of Inorganic Materials **3**, (2001), 699 – 707.
- ⁷⁹ A. Hassini, G. Gruener, R. Sopracase, M. Gervais, E. Veron, F. Gervais, [Optical conductivity in \$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3\$](#) , Journal of the European Ceramic Society **25**, (2005), 2093-2095
- ⁸⁰ RA. Souza, JM Bassat, N. Poirot, [Electron spin resonance as probe to characterize the spin and charge order in \$\text{La}_2\text{NiO}_{4.12}\$](#) , Solid State Sciences **10**, (2008), 634-637.
- ⁸¹ Patrick Laffez, Mathieu Edely, Fabien Giovannelli, Rapport final sur l'Etude des Nickelates de Terre – Rare, Marché n°0304023004709150, Janvier 2005
- ⁸² P. Laffez, M. Zaghrioui, R. Retoux, P. Lacorre, *Oriented and polycrystalline NdNiO_3 thin films on silicon substrate*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, (2000), 111 – 117.
- ⁸³ P. Laffez, R. Retoux, P. Boullay, M. Zaghrioui, P. Lacorre, G. van Tendeloo, *Transmission electron microscopy of NdNiO_3 thin films on silicon substrates*, The European Physical Journal Applied Physics **12**, (2000), 55 – 60.
- ⁸⁴ Mustapha Zaghrioui, Thèse de doctorat en Physique des Matériaux et des Surface, Université du Maine, Octobre 2000
- ⁸⁵ Fabien Capon, Thèse de doctorat en Sciences de Matériaux, Université du Maine, Juin 2003
- ⁸⁶ Patrick Laffez, Mathieu Edely, Fabien Giovannelli, Rapport final sur l'Etude des Nickelates de Terre – Rare, Marché n°0304023004709150, Janvier 2005.
- ⁸⁷ F. Guinneton, L. Sauques, J.C. Valmalette, F. Cros, J.R. Gavarri, Journal of Physics and Chemistry of Solid **62** (2001)
- ⁸⁸ F. Beteille, L. Mazerolles, J. Livage, Materials Research Bulletin **34**, 2177 (1999)

- ⁸⁹ P. Laffez, C. Napierala, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, A. Hassini, M. R. Ammar, *Applied Physics Letters* **93**, (2008), 151910
- ⁹⁰ F Capon, P Laffez, J.-F. Bardeau, P Simon, P. Lacorre, and M Zaghrioui, *Applied Physics Letters* **81**, 619 (2002).
- ⁹¹ N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope and I. Rasines, *Physical Review B* **56**, 986 (1997)
- ⁹² T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura, *Physical Review B* **51**, 8 (1995)
- ⁹³ Frédéric Guinneton, Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Université de Toulon et du Var, Décembre 2001.
- ⁹⁴ I.V. Nikulin, M.A. Novojilov, A.R. Kaul, A.F. Maiorova, and S.N. Mudretsova, *Materials Research Bulletin* **39**, 803 (2004).
- ⁹⁵ S. Saitzek, F. Guinneton, G. Guirleo, L. Sauques, K. Aguir, JR Gavarri, *Thin Solid films* **516**, (2008), 891 – 897.
- ⁹⁶ M.R. Ammar, C. Napierala, P. Laffez, *Smart Materials and Structures* **18**, 055002, (2009)
- ⁹⁷ Thèse de doctorat, Fabien Capon, Université du Maine, 2002
- ⁹⁸ Thèse de doctorat, Mustapha Zaghrioui, Université du Maine, 2000
- ⁹⁹ Patrick Laffez, Mathieu Edely, Fabien Giovannelli, Rapport final sur l'Etude des Nickelates de Terre – Rare, Marché n°0304023004709150, Janvier 2005
- ¹⁰⁰ F. Gervais, Temperature dependence of polar phonons, plasma excitations and effective charges below the semiconducting – metal phase transition of NbO₂, *Physical Review B* **23**, (1981), 6580 – 6584
- ¹⁰¹ Thèse de doctorat, Sandrine Pessaud – Beauquis, Université d'Orléans
- ¹⁰² Thèse de doctorat, Nathalie Petit, Université François Rabelais de Tours
- ¹⁰³ B. Rousseau, A. Canizares, E. Véron, R. Ramy – Ratiarison, A. Blin, D. De Sousa Meneses, P. Simon, F. Berberich, H. Graafsma, A. Pomar, N. Mestres, T. Puing, X. Obradors, Characterisation of YBa₂Cu₃O_{6+x} films grown by the trifluoro – acetate metal organic decomposition route by infrared spectroscopy, *Thin Solid films* **515**, (2006), 1607 – 1611.
- ¹⁰⁴ F. Gervais, Optical conductivity of oxides, *Materials Science and Engineering* **R39**, (2002), 29 - 92
- ¹⁰⁵ T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura, J.B. Torrance, Optical Spectroscopy of the metal – insulator transition in NdNiO₃, *Physical Review B* **51**, 8, (1995)
- ¹⁰⁶ N. E. Massa, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, I. Rasines, Reflectivity, transmission, and photoinduced infrared spectra of NdNiO₃, *Physical Review B* **56**, 3, (1997).
- ¹⁰⁷ M. A. Mroginiski, N. E. Massa, H. Salva, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, Metal-insulator phase transitions of SmNiO₃ and PrNiO₃: Electrons in a polaronic medium, *Physical Review B* **60**, 8, (1999).
- ¹⁰⁸ W. Songprakob, R. Zallen, W.K. Liu, K.L. Bacher, Infrared studies of hole – plasmon excitations in heavily – doped p – type MBE – grown GaAs:C, *Physical Review B* **62**, (2000), 4501 - 4510
- ¹⁰⁹ Cours de spectroscopies infrarouge et Raman de l'Université du Maine



Cécile NAPIERALA



Optimisation et caractérisations de poudre de nickelate de terre – rare et leur application pour la furtivité infrarouge

Résumé

Les nickelates de terre – rare, présentent une transition métal - isolant abrupte dont la température dépend de la composition. Cette transition se traduit dans le domaine infrarouge par le passage d'un comportement opaque à transparent en fonction de la température. Cette propriété se traduit par des contrastes en émissivité et présente un intérêt dans le domaine de la furtivité infrarouge. Le travail présenté porte sur la validation d'une solution solide de nickelate de terre rare de formule $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sous forme de pigments actifs pour la furtivité infrarouge. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser le procédé de synthèse en nous intéressant à la pression d'oxygène durant le recuit sous pression. Nous avons caractérisé les propriétés structurales de chaque lot de poudre synthétisée. La seconde partie est consacrée aux propriétés thermo – optique de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ sous différentes mis en forme (céramique, poudre, film hybride). La dernière partie à proposer des simulations de comportement optique de pigment de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ dans différentes matrices.

Mots clés : Nickelates de terre – rare, Furtivité infrarouge, Matériau Thermochrome

Résumé en anglais

The rare – earth nickelates exhibit a sharp metal – insulator transition whose temperature depends on the composition. This transition is responsible, in the infrared range, of the . This work deals with the validation of $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ powders like active pigments for the infrared furtivity. The first part consists of the optimisations of synthesis process by reducing the oxygen pressure during the annealing. We have characterized the structural properties of each batch synthesized. The second part presents the thermo – optical properties of The last part proposes some simulations of the optical behaviour of $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ in various matrix.

Key words: Rare – earth nickelates, Infrared Furtivity, Thermochromic Materials